



Juliana Farias de Figueiredo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de Colas de Alto Teor em Sólidos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Jorge Moniz, OMNOVA Solutions Portugal, SA.

Co-orientador: Prof. Mário Eusébio, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota, Professor Catedrático da FCT NOVA

Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada da FCT NOVA

Vogal: Doutor Jorge Alberto Salgueiro Vigário Moniz dos Santos, Gestor de Inovação da
OMNOVA Solutions

Desenvolvimento de Colas de Alto Teor em Sólidos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng. Jorge Moniz, OMNOVA Solutions Portugal, SA.

Co-orientador: Prof. Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota, Professor Catedrático da FCT NOVA

Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada da FCT NOVA

Vogal: Doutor Jorge Alberto Salgueiro Vigário Moniz dos Santos, Gestor de Inovação da
OMNOVA Solutions

Setembro, 2019

Desenvolvimento de Colas de Alto Teor em Sólidos

Copyright © Juliana Farias de Figueiredo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Não havia melhor forma de concluir este percurso académico do que realizar a minha tese de mestrado numa empresa tão completa e qualificada. Nesse sentido, agradeço ao meu orientador Eng^o. Jorge Moniz e à Eng^a. Susana Carvalho, a oportunidade de ter feito parte integrante da OMNOVA Solutions durante o meu estágio e desenvolvido um projeto relativo a um tema tão desafiante e interessante, que de facto me deu imensa satisfação em realizar.

Em particular, agradeço ainda ao meu orientador Eng^o. Jorge Moniz, por me ter orientado sempre na direção certa, por todo o suporte que me deu e por ter mostrado disponibilidade total sempre que tinha alguma dúvida. Sou grata por todos os conhecimentos valiosos que me transmitiu e pela confiança que depositou em mim para alcançar o objetivo.

Agradeço ao Prof. Mário Eusébio pela preocupação e interesse pelo meu trabalho ao longo do estágio, pela disponibilidade para ajudar e dedicação incrível a todos os seus alunos. Sem as suas sugestões e comentários, a minha dissertação não estaria tão completa.

Aos meus colegas Joana Matos, Ricardo Rosa, Rui Maia e Jaime Silva do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, com quem tive a oportunidade de partilhar um ambiente de trabalho fantástico, onde nunca faltou boa disposição que me motivou ainda mais a concretizar o meu objetivo. Agradeço aos quatro, todos os conhecimentos que me transmitiram, a ajuda em tudo que precisei e a amizade. Mas não posso deixar de agradecer em especial à Joana Matos, uma das pessoas mais incríveis que já conheci. Agradeço por ter sido incansável em tudo que precisei, pela simpatia e amizade, por todos os conselhos e momentos de descontração que me fizeram abstrair do trabalho durante o estágio.

Aos meus colegas Marta Santos, Abílio Pereira, Artur Correia e Bernardo Luca do Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação e aos colegas Susana Veloso, Rui Noel e Anca Puiu do Laboratório de Controlo de Qualidade, pela boa disposição mais uma vez, pela enorme simpatia e apreço por mim, por tudo o que me ensinaram e pela disponibilidade sempre que solicitei de ajuda. À Susana Veloso e à Marta Santos em particular, pela paciência e ajuda em determinadas fases do meu trabalho.

Gostaria de agradecer à Eng^a. Catarina Ralheta, à Eng^a. Maria Godinho e à Eng^a. Maria España pela simpatia e apoio durante o estágio.

À D. Madalena Silva pela amizade, carinho e por todo o otimismo que sempre me transmitiu.

A todos os colaboradores da OMNOVA a quem não fiz referência e aos que fiz. Obrigada por me terem recebido tão bem.

A todos os meus amigos que sempre me apoiaram e estão presentes em todos os momentos.

Ao Diogo Simões, pelo maior e melhor apoio ao longo deste percurso.

Por último, e mais importante que tudo, um agradecimento muito especial ao meu irmão e queridos pais por me proporcionarem todas as condições para alcançar os meus objetivos, por fazerem tudo por mim e por terem tornado tudo tão mais fácil.

O meu muito obrigada a todos que participaram desta conquista!

Resumo

A presente dissertação foca-se na investigação e desenvolvimento de colas de alto teor em sólidos, de forma a contornar as problemáticas com maior expressão nesta temática: presença de solventes orgânicos, matérias-primas de origem não-renovável e compostos tóxicos.

Optou-se por estudar resinas alquídicas com 100% de teor em sólidos – ausência de compostos orgânicos voláteis – pois, genericamente, têm um teor elevado de matérias-primas de fontes renováveis, o que contribuí para a redução da pegada de carbono. No entanto, estas resinas não são aplicadas enquanto colas, pelo que numa primeira fase produziu-se diversas formulações aumentando gradualmente o seu índice de hidroxilos.

Posteriormente, adicionou-se um agente de reticulação selecionado *à priori*, o glioxal, por forma a perceber se os grupos hidroxilos livres da resina, na presença de diferentes catalisadores, reagem com o dialdeído. A análise desta fase foi apenas visual: por verificação de ocorrência de gelificação e por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Em termos práticos, a resina 11 (a mais viscosa), aparentemente, reagiu melhor com o glioxal na presença de persulfato de amónio enquanto catalisador. O FTIR não contribuiu de forma significativa neste estudo, não permitindo tirar conclusões relevantes a partir do mesmo.

Numa segunda fase, aplicou-se as melhores misturas obtidas resultantes da adição de glioxal a resinas pré-selecionadas, em substrato natural, variando a temperatura e tempo de aplicação. Alguns testes foram privados de glioxal e outros foram praticados apenas com resina e substrato.

Após a aplicação, conclui-se que somente a resina (inicial, 10 e 11), sem presença de glioxal, quando submetidas a 130 °C durante uma noite no substrato natural, é suficiente para provocar adesão significativa no substrato usado.

Palavras-chave: colas, resinas alquídicas, grupos hidroxilo, glioxal, viscosidade, catalisador.

Abstract

This dissertation mainly aimed the investigation and development of high solids adhesives in order to overcome the most important issues related to this topic: presence of organic solvents, non-renewable raw materials and toxic compounds.

The high solids adhesives mentioned are 100% solids alkyd resins (without use of organic solvents), because these resins generally have high content of renewable raw materials which contributes to carbon footprint reduction. However, as they are not useful for adhesive industry, the production of many formulations with gradual increase of their hydroxyl number was needed.

Then, a crosslinking agent called glyoxal was added, in order to see if the aldehyde reacts with free hydroxyl groups of the alkyd in presence of different catalysts. The analysis of this step was only visual: gelation occurrence and FTIR.

In practice, the resin 11 (the one that shows more viscosity) seemed to react better with glyoxal in presence of ammonium persulfate as catalyst. The FTIR did not contribute with relevant conclusions in this study.

Varying the temperature and the application time, best mixtures of glyoxal and alkyd resin were then applied in natural substrate. Some tests were realized without glyoxal and others only with resin and substrate.

After the application, was concluded that only the resin (initial, 10 and 11), without glyoxal, when submitted to high temperatures (130°C) and with an overnight application, was enough to cause adhesion to substrate.

Keywords: adhesives, alkyd resins, hydroxyl groups, glyoxal, viscosity, catalyst.

Índice Geral

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 1 Enquadramento e Objetivos | 1 |
| 1.1 A Empresa | 1 |
| 1.1.1 OMNOVA Solutions Portugal..... | 1 |
| 1.1.2 Produtos | 2 |
| 1.2 Objetivos | 2 |
| Capítulo 2 Introdução | 5 |
| 2.1 Estado de Arte..... | 5 |
| 2.2 Caso de Estudo..... | 8 |
| 2.3 Adesivos | 11 |
| 2.3.1 Introdução aos Adesivos | 11 |
| 2.3.2 Mecanismo de Colagem | 11 |
| 2.3.3 Interação Adesivo-substrato | 12 |
| 2.4 O Polímero..... | 12 |
| 2.5 Resinas Alquílicas | 16 |
| 2.5.1 Matérias-primas | 17 |
| 2.5.2 Polimerização de Resinas Alquílicas..... | 20 |
| 2.5.3 Viscosidade Vs. Índice de Acidez | 22 |
| 2.5.4 Mecanismo de Cura..... | 22 |
| 2.5.5 Variabilidade na Produção | 23 |
| Capítulo 3 Materiais e Métodos | 25 |
| 3.1 Formulação de Resinas Alquílicas de Alto teor em Sólidos..... | 25 |
| 3.2 Caracterização: Métodos Analíticos | 28 |
| 3.2.1 Resíduo Sólido | 28 |
| 3.2.2 Viscosidade Gardner..... | 28 |
| 3.2.3 Viscosidade Brookfield | 30 |
| 3.2.4 Índice de Acidez..... | 31 |
| 3.2.5 Índice de Hidroxilos | 32 |
| 3.2.6 Índice de Cor Gardner | 34 |
| 3.3 Adição de Glioxal..... | 34 |
| 3.4 Aplicação em Substrato Natural | 36 |
| Capítulo 4 Apresentação e Discussão dos Resultados | 39 |
| 4.1 Síntese e Caracterização das Formulações | 39 |
| 4.2 Adição de Glioxal a 40% e Análise FTIR..... | 41 |
| 4.3 Resultados da Aplicação em Substrato Natural..... | 53 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 5 Conclusão e Propostas de Trabalho Futuro | 57 |
| Referências Bibliográficas | 59 |
| Anexo A..... | 61 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Quota de utilização de adesivos (em %) por aplicação em 2017 | 3 |
| Figura 2.1. Conformações <i>trans</i> e <i>cis</i> do glioxal | 9 |
| Figura 2.2. Reação entre o glioxal e grupos hidroxilo em meio básico..... | 10 |
| Figura 2.3. Reação entre o glioxal e grupos hidroxilo em meio ácido | 10 |
| Figura 2.4. Esquema representativo do mecanismo de colagem | 12 |
| Figura 2.5. Representação de um homopolímero (à esquerda) e de um copolímero (à direita) | 13 |
| Figura 2.6. Passo de iniciação | 13 |
| Figura 2.7. Passo de propagação | 13 |
| Figura 2.8. Passo de terminação..... | 14 |
| Figura 2.9. Reação de grupos -OH com grupos -COOH libertando água | 14 |
| Figura 2.10. Curva de distribuição de pesos moleculares | 15 |
| Figura 2.11. Tipos de ramificação de polímeros | 15 |
| Figura 2.12. Morfologia dos polímeros | 16 |
| Figura 2.13. Reação de policondensação de resinas alquídicas | 16 |
| Figura 2.14. Alcóois usuais na produção de resinas alquídicas | 17 |
| Figura 2.15. Ácidos usuais na produção de resinas alquídicas. | 18 |
| Figura 2.16. Reação de formação de óleos vegetais | 18 |
| Figura 2.17. Relação de comprimento em óleo com índice de iodo e respetivas características consoante o tipo de óleo/ácido gordo | 20 |
| Figura 2.18. Mecanismo de reação de transesterificação do óleo..... | 21 |
| Figura 2.19. Mecanismo de reação de esterificação por adição de anidrido ftálico | 22 |
| Figura 2.20. Índice de acidez em função da viscosidade..... | 22 |
| Figura 3.1. Fluxograma do trabalho experimental..... | 25 |
| Figura 3.2. Montagem dos equipamentos usados nas formulações em laboratório..... | 26 |
| Figura 3.3. Fluxograma do processo de fabrico de resinas alquídicas. | 26 |
| Figura 3.4. Cápsulas de metal com o resíduo sólido | 28 |
| Figura 3.5. Determinação da viscosidade Gardner de uma resina alquídica | 29 |
| Figura 3.6. Viscosímetro de Brookfield..... | 31 |
| Figura 3.7. Banho a 50°C. | 33 |
| Figura 3.8. Colorímetro LICO 620 | 34 |
| Figura 3.9. Condições de tempo e temperatura do processo de reticulação..... | 35 |
| Figura 3.10. Material utilizado durante o processo de reticulação. | 36 |
| Figura 3.11. Receitas de aplicação. | 37 |
| Figura 4.1. Resultado visual das resinas 6 e 11. | 41 |
| Figura 4.2. Resultado visual dos ensaios A, B e C. | 42 |
| Figura 4.3. Comparação do espetro FTIR da resina 6 e do ensaio A..... | 44 |
| Figura 4.4. Comparação do espetro FTIR da resina 11 e do ensaio B..... | 44 |
| Figura 4.5. Comparação do espetro FTIR da resina 11, do ensaio C e do glioxal | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.6. Resultado visual dos ensaios D, E e F | 45 |
| Figura 4.7. Resultado visual do ensaio G..... | 46 |
| Figura 4.8. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio D. | 47 |
| Figura 4.9. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio E..... | 47 |
| Figura 4.10. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio F..... | 48 |
| Figura 4.11. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio G | 48 |
| Figura 4.12. Resultado visual dos ensaios H, I, J e K..... | 49 |
| Figura 4.13. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio H | 50 |
| Figura 4.14. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio I..... | 51 |
| Figura 4.15. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio J | 51 |
| Figura 4.16. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio K..... | 52 |
| Figura 4.17. Comparação do espectro FTIR da resina 11, do ensaio K e dos ácidos gordos de <i>Tall Oil</i> | 52 |
| Figura 4.18. Todas as resinas produzidas em função do índice de hidroxilos e da viscosidade, com destaque para a inicial, 6, 10 e 11 | 54 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens de adesivos à base de polímeros naturais | 6 |
| Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens de adesivos à base de polímeros sintéticos | 7 |
| Tabela 2.3. Classes de adesivos sintéticos | 8 |
| Tabela 2.4. Agentes de reticulação aplicados a polímeros | 10 |
| Tabela 2.5. Principais diferenças entre adesivos base solvente e base aquosa | 11 |
| Tabela 2.6. Terminologia correspondente à classificação das resinas alquídicas por tipo de monómero..... | 17 |
| Tabela 3.1. Formulações reproduzidas neste estudo consoante a alteração aplicada | 27 |
| Tabela 3.2. Viscosidades Gardner..... | 30 |
| Tabela 4.1. Resultados do resíduo sólido, viscosidade Gardner e índice de acidez das formulações. | 39 |
| Tabela 4.2. Resultados do índice de hidroxilos das formulações e da massa de glicol necessária por cada 10g de resina | 40 |
| Tabela 4.3. Condições de cada ensaio com adição de glicol 40%. | 42 |
| Tabela 4.4. Condições e resultados de aplicação com persulfato de amónio | 53 |
| Tabela 4.5. Condições e resultados de aplicação com bicarbonato de sódio..... | 55 |
| Tabela 4.6. Condições e resultados de aplicação apenas com resina. | 56 |
| Tabela 5.1. Condições de aplicação e reagentes utilizados nos testes cujos resultados foram positivos..... | 58 |

Lista de Siglas e Acrónimos

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

PU – Poliuretano

TDI – Tolueno Diisocianato

TMP – Trimetilolpropano

TMA – Anidrido Trimelítico

IOH – Índice de Hidroxilos

IA – Índice de Acidez

VG – Viscosidade Gardner

VB – Viscosidade Brookfield

RS – Resíduo Sólido

IC – Índice de Cor

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Enquadramento e Objetivos

1.1 A Empresa

1.1.1 OMNOVA Solutions Portugal

A atual OMNOVA Solutions Portugal foi fundada em 1957 como Resintela, tendo mudado de designação em 1961 para Resiquímica, nome que manteve até 2018. O Grupo Socer esteve na sua origem, associando-se a diferentes parceiros internacionais ao longo do tempo. Destaca-se a parceria com o grupo alemão Hoechst detentor de 2/3 do capital da empresa durante 3 décadas.

A procura de negócios e tecnologias de referência conduziu naturalmente ao estabelecimento de parcerias internacionais de topo, que se traduziram na diversificação da gama de produtos.

Em 2018, a OMNOVA Solutions, empresa multinacional de origem norte-americana, adquiriu a Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. Esta aquisição resultou na transmissão de valores da OMNOVA, que visam promover a segurança dos seus produtos bem como do seu manuseamento, e, consequentemente, a todos os seus colaboradores e clientes. Em Portugal, destina-se à produção de resinas químicas (ou polímeros) de base aquosa e base solvente, de forma a responder ao mercado de tintas, vernizes, esmaltes, entre outras aplicações.

A empresa depende de dois fatores: a satisfação do cliente e o enquadramento social e ambiental. A adequação dos produtos e serviços às necessidades de mercado, encontra-se consolidada desde o início da década de 90, quando ainda era Resiquímica, através da certificação do Sistema de Gestão da Qualidade da empresa de acordo com a ISO 9001 [1].

Desde há muito tempo tem uma cultura de responsabilidade para com o meio envolvente, com forte investimento na prevenção e controlo dos impactes ambientais procurando produzir de forma sustentável. Esta cultura é sustentada por três factos: a empresa foi uma das primeiras subscritoras da Actuação Responsável em Portugal; O seu Sistema de Gestão Ambiental está certificado de acordo com a ISO 14001 desde 2007; e detém desde o início de 2008 a Licença Ambiental por um período de 10 anos [1].

A OMNOVA Solutions Portugal, é uma unidade industrial equipada com três modernos laboratórios: Laboratório de Controlo e Qualidade (LCQ), o Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação (ATA) e o Laboratório de Investigação e Desenvolvimento (LID). Estes laboratórios interagem entre si e com os vários setores da empresa de forma a responder a um serviço de qualidade, inteiramente voltado para o cliente.

1.1.2 Produtos

Os produtos da unidade fabril de Portugal, são compostos por uma vasta gama de emulsões ou dispersões aquosas de polímeros e polímeros base solvente.

As emulsões aquosas são polímeros produzidos por meio de um mecanismo de polimerização por adição, constituídos por água, monómeros, iniciadores e emulsionantes. A variedade de produtos estende-se à utilização de monómeros: homo e copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros acrílicos puros e os homo e copolímeros de estireno, aplicados à indústria de tintas e vernizes, entre outras aplicações [2].

As resinas base solvente, compreendem [2]:

- As resinas alquídicas, que são resultado de uma reação de esterificação entre um ácido e um álcool, podendo haver adição de óleos ou ácidos gordos à sua formulação. As aplicações são voltadas para revestimentos decorativos e industriais, quer se trate de esmaltes, vernizes ou primários, com secagem ao ar ou forçada. Dentro deste grupo de polímeros, inserem-se também as resinas alquídicas modificadas, cuja modificação química ou física se deve à adição de outras resinas à sua composição.
- As resinas acrílicas, que são polímeros cuja reação de polimerização se dá por adição de monómeros de copolímeros acrílicos puros ou estireno-acrílicos, num meio reacional constituído por iniciadores e solventes aromáticos. O produto final é essencialmente orientado para o campo da marcação de estradas.
- As resinas de poliéster insaturado, que são resultado de uma reação de esterificação entre um ácido (ou anidridos) e um álcool, diluídas em estireno ou em acrilatos. Estes produtos são destinados a mercados exigentes como a construção naval, tanques para armazenagem de produtos alimentares, botões ou mármore sintético.

1.2 Objetivos

O presente trabalho insere-se numa das linhas de investigação do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento (LID) e resulta no estudo de desenvolvimento de um produto no tema de resinas alquídicas de alto teor em sólidos aplicáveis a substratos naturais.

Atualmente, grande parte das resinas com funcionalidade de adesivo, apresentam na sua constituição compostos indesejáveis. As resinas de base solvente são uma crescente preocupação a nível ambiental devido às emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs). No entanto, uma das vias para contornar a situação, consiste em recorrer a formulações de resinas de alto teor em sólidos, isto é, aumentar o seu conteúdo em polímero diminuindo a quantidade de solventes orgânicos de diluição.

Se por um lado as resinas de alto teor em sólidos atenuam a problemática em questão, por outro, podem ser a solução ao uso de resinas prejudiciais à saúde e ao ambiente. Neste contexto, um dos objetivos consiste em **formular uma cola de alto teor em sólidos, livre de substâncias tóxicas, que**

não contenha solventes orgânicos e que seja de origem essencialmente natural, aplicável a substratos naturais como a madeira, o papel e a cortiça.

De acordo com a **Figura 1.1**, os adesivos destinam-se sobretudo a substratos naturais pois encontram-se em aplicações sensíveis à pressão, em embalagens, nos laminados e mobiliário e no setor de construção o que corresponde a 66% da utilização global de adesivos. Dentro desta temática relativa a substratos naturais, o estudo publicado pela revista Zion Market Research em 2018, mostra que o volume global de adesivos de madeira tenderá a aumentar podendo atingir 27 Mton em 2022 pelo que é um dos mercados de grande importância na indústria dos adesivos.

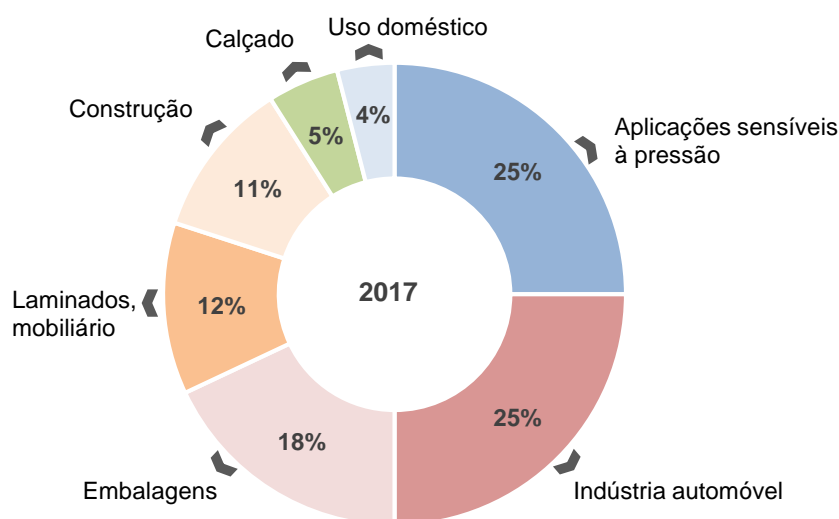


Figura 1.1. Quota de utilização de adesivos (em %) por aplicação em 2017 (adaptado de [3]).

Estes dados refletem a crescente necessidade de responder à indústria de substratos naturais, sustentando a formulação de resinas ou colas com as características já referidas [4].

Assim, o presente trabalho tem como objetivos:

- Formular e caracterizar resinas alquídicas de alto teor em sólidos sem solventes orgânicos, ou seja, sem efeitos prejudiciais ao ambiente e à saúde, com aumento gradual de grupos hidroxilo livres;
- Estudar o índice de hidroxilos de cada amostra;
- Adicionar um agente de reticulação às formulações estudando a influência das condições de tempo e temperatura;
- Caso o passo anterior seja favorável, aplicar a melhor formulação a um substrato de origem natural.

Introdução

2.1 Estado de Arte

3500 anos antes de Cristo, os Egípcios já dominavam o *know-how* da técnica tão recorrente atualmente que permite aderir duas superfícies de diferentes materiais, em especial superfícies de substrato orgânico [5]. Nessa época, o uso de adesivos de origem natural era muito recorrente pelo que a sua importância no passado ainda se reflete nos dias de hoje.

A **Tabela 2.1** resume as vantagens e desvantagens dos principais adesivos a partir de polímeros naturais.

Mais recentemente, fatores como a degradação biológica, a baixa resistência à humidade, à água e à temperatura, os elevados custos de produção, a má aderência aos substratos e variação da composição e disponibilidade de recursos naturais, geraram uma crescente necessidade de satisfazer o mercado de adesivos com outras alternativas mais viáveis.

Assim, após a Segunda Guerra Mundial, surgiram os adesivos baseados em polímeros sintéticos. Ganham mercado muito rapidamente, sendo os mais usados atualmente devido às suas características: durabilidade, ligação mais forte com o substrato, mais económicos, maior resistência à água e humidade, resistência à degradação biológica, entre outros fatores. Dentro deste grupo de adesivos, existem 5 classes distintas descritas na **Tabela 2.3**.

A **Tabela 2.2** resume as vantagens e desvantagens dos principais adesivos a partir de polímeros sintéticos.

Muitas formulações de polímeros sintéticos têm por base matérias-primas com origem em combustíveis fósseis e/ou compostos prejudiciais à saúde, nomeadamente o formaldeído. Por outro lado, os polímeros naturais demonstram pouca eficiência em termos de aplicação final pelos fatores acima referidos.

Há uma família de polímeros pertencentes à classe dos polímeros sintéticos, que se destacam pelas excelentes propriedades permitindo-os atuar em diversas áreas de aplicação: trata-se de polímeros de poliuretano (PU). Fazem parte da sua constituição grupos polares uretano que permitem a ligação do polímero a vários substratos, e, aliado a este fator, ainda são adequados para formulação de adesivos para contacto indireto com alimentos.

Os PU são uma forte concorrência no mercado de adesivos de materiais celulósicos pois os isocianatos presentes nos poliuretanos têm capacidade de reagir com a água destes materiais, iniciando o processo de cura. Por outro lado, o isocianato exige um cuidado especial quando manuseado devido à sua toxicidade e pressão de vapor, pelo que os operadores podem estar expostos a esse perigo se não usarem proteção devidamente adequada [6, 7]. Outra desvantagem não menos importante, refere-se aos adesivos para uso indireto na indústria alimentar à base de TDI (tolueno diisocianato), pois estes contêm teores de isocianato livre entre 3,5 a 5% [8]. Como já referido, pode comprometer a saúde pelo que é recomendável encontrar uma alternativa ao uso destes adesivos na indústria alimentar.

Existem diversas combinações entre polímeros sintéticos e naturais, de forma a aumentar a

componente bio dos adesivos, contribuindo para a economia circular e redução da sua toxicidade, como a substituição do fenol (em resinas fenol-formaldeído, por exemplo) por linhina [9]. Ainda assim, o seu desempenho não é tão satisfatório pelo que se encontram aquém das exigências do mercado.

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens de adesivos à base de polímeros naturais [5, 6, 7, 10].

| | Vantagens | Desvantagens |
|---|---|--|
| Adesivos à base de Caseína^[5, 6] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (proteína do leite) - Resistência ao fogo^[6] | <ul style="list-style-type: none"> - Caseína tem alto valor nutricional - Colas de alto custo - Crescimento de microrganismos - Necessidade de dissolver a proteína em água para aplicação |
| Adesivos à base de Amido^[5] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (vegetal) - Colas de baixo custo | <ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de dissolver em água - Mecanismo de cura: lento - Pouca resistência à humidade - Crescimento de microrganismos |
| Adesivos à base de Albumina^[5] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (sangue de animais) - Resistência à humidade, temperatura e microrganismos | <ul style="list-style-type: none"> - Má aderência ao substrato - Necessidade de dissolver em água e em outros químicos |
| Adesivos à base de Soja^[5] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (vegetal) | <ul style="list-style-type: none"> - Pouca resistência à água e à temperatura - Necessidade de dissolver a semente em água para aplicação |
| Adesivos à base de Taninos^[6] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (vegetal) - Os taninos são mais reativos do que o fenol - Resistência à água e à humidade | <ul style="list-style-type: none"> - Colas de alto custo - Taninos: disponibilidade limitada e variação da sua reatividade, conforme o recurso disponível - Necessidade de redução de viscosidade durante aplicação |
| Adesivos à base de Linhina^[7] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (vegetal) - Colas de baixo custo - Resistência à humidade | <ul style="list-style-type: none"> - Mecanismo de cura: lento - Variação química da lignina consoante a origem |
| Adesivos à base de Borracha Natural^[10] | <ul style="list-style-type: none"> - Origem natural (vegetal) - Altamente flexível - Boa aderência a substratos polares e não-polares - Adere rapidamente - Fácil remoção do adesivo | <ul style="list-style-type: none"> - Instável a temperaturas acima de 70°C - Requer estabilizadores para não degradar - Pouca resistência a químicos e solventes |

Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens de adesivos à base de polímeros sintéticos [5, 6, 7, 11].

| | Vantagens | Desvantagens |
|---|--|--|
| Adesivos à base de Formaldeído ^[5, 6] | <ul style="list-style-type: none"> - Mecanismo de cura: rápido - Colas de baixo custo - Não inflamável - Resistência à humidade - Resistência à degradação química^[5] | <ul style="list-style-type: none"> - Emissões de formaldeído^[6] - Origem sintética: petróleo |
| Adesivos de Poliuretano ^[5, 6, 7] | <ul style="list-style-type: none"> - Algumas são certificadas para contacto alimentar - Excelente resistência à humidade^[7] - Resistência à degradação química^[5] - Excelente adesão à madeira e a variados substratos^[6, 7] - Estável quando armazenada^[7] | <ul style="list-style-type: none"> - Grupos isocianato livres^[6] - Custo relativamente alto^[7] - Apresenta riscos associados à saúde ao manusear^[6, 7] |
| Adesivos Poliacetato de Vinilo ^[5, 6] | <ul style="list-style-type: none"> - Ausência de formaldeído - Ausência de solvente - Fácil de manusear^[6] | <ul style="list-style-type: none"> - Pouca resistência à humidade - Pouca resistência ao calor |
| Adesivos de Resinas Epoxídicas ^[6] | <ul style="list-style-type: none"> - Resistência às condições climáticas - Boa aderência aos substratos - Mecanismo de cura à temperatura ambiente | <ul style="list-style-type: none"> - Menos usado em substratos de madeira devido aos custos - Durabilidade limitada |
| Adesivos <i>Hot Melt</i> ^[7] | <ul style="list-style-type: none"> - 100% teor em sólidos - Ausência de solventes orgânicos - Mecanismo de cura: rápido - Adesão a uma variedade de substratos - Sem limitações durante aplicação | <ul style="list-style-type: none"> - Pouca resistência a temperaturas elevadas - Degradação da cor e viscosidade a elevadas temperaturas - Alta viscosidade |
| Adesivos à base de Acrílatos ^[11] | <ul style="list-style-type: none"> - Adesão a uma variedade de substratos - Colas de baixo custo - Boa aderência aos substratos | <ul style="list-style-type: none"> - Emissões de odor intenso - Vida útil do produto limitada - Mecanismo de cura: lento |

Tabela 2.3. Classes de adesivos sintéticos [9].

| Classe | Mecanismo de Cura | Adesivos |
|------------------------------|--|--|
| Solução/ Dispersão | Evaporação do solvente/água | Policetato de vinilo, PU, acrilatos |
| <i>Hotmelt</i> | Arrefecimento | Poliamidas, poliésteres, acetato de etileno-vinil |
| Adesivos 1-Componente | Indução de temperatura, água, raios UV | PU, polimerizadas por condensação (à base de formaldeído, alquídicas), acrilatos |
| Adesivos 2-Componentes | Mistura dos componentes | Resinas epoxídicas, PU |
| Adesivos Sensíveis à Pressão | Mantém a aderência sem endurecer | Acrilatos |

2.2 Caso de Estudo

De acordo com os factos apresentados, percebe-se que a ciência ainda se encontra a alguns passos de obter resultados 100% favoráveis – essencialmente, uso de matérias-primas de fontes renováveis e ausência de solventes orgânicos – nesta área de aplicação.

A fim de se aproximar desses resultados este estudo leva a cabo a formulação de resinas alquídicas de 100% teor em sólidos, ou seja, livre de compostos orgânicos voláteis, que não comprometa a saúde nem o meio-ambiente. Embora estas resinas sintéticas encontrem utilidade sobretudo em vernizes, esmaltes e tintas, o presente estudo forçar-se-á em investigar a funcionalidade destas resinas enquanto adesivos de substratos naturais.

Nas últimas décadas, questões relativas à sustentabilidade ambiental, têm caminhado em direção a novos paradigmas que visam a atenuar os efeitos desta problemática. Ainda assim, o Homem recorre muitas vezes a recursos não-renováveis que para além de limitados temporalmente, a sua extração causa impactos ambientais negativos. Torna-se por isto, importante referir, que a formulação do presente estudo apresenta vantagens sobre as demais pois mais de 50% da sua composição é de origem natural (óleo vegetal). Posto isto, as principais vantagens são [9]:

- ✓ Origem em fonte renovável;
- ✓ Redução da pegada de carbono;
- ✓ Sem solvents orgânicos – redução da toxicidade;
- ✓ Maior biodegradabilidade;
- ✓ Mais sustentável;
- ✓ Aumento da hidrofobicidade (óleo vegetal) – maior resistência à água.

2.2.1 Glioxal

O mecanismo de cura da resina depende de um agente de reticulação, ou seja, um composto químico que reaja com os grupos funcionais hidroxilo, carboxílico ou amina de um pré-polímero, de forma a aumentar o seu peso molecular e, conseqüentemente, a viscosidade.

Naturalmente, há ao dispor uma variedade de opções para reticular um polímero, assim como consta na **Tabela 2.4**.

No entanto, o glioxal é o agente de reticulação que apresenta mais vantagens sobre os demais pelo que o mecanismo de cura será estudado recorrendo a este dialdeído [12].

O glioxal é um dialdeído produzido endogenamente durante o metabolismo celular enzimático e comercializado predominantemente em solução aquosa a 30-50%. É usado enquanto intermediário químico na produção de fármacos e corantes, enquanto agente de reticulação na produção de polímeros, enquanto biocida e agente desinfetante. Devido à atividade microbiana, este composto está naturalmente presente em alimentos e bebidas fermentadas - no vinho, na cerveja e até em alguns chás.

A conservação do meio ambiente é uma das maiores preocupações da atualidade, pelo que é de grande importância conhecer o comportamento do glioxal em todas as vertentes ambientais. Em contacto com a atmosfera, converte-se por processos abióticos em radicais hidroxilo. Uma vez no solo ou na água, é rapidamente biodegradado e transformado enzimaticamente por bactérias e fungos.

Quimicamente, pode ser encontrado em duas conformações diferentes, *cis* e *trans*, devido à sua isomerização rotacional – **Figura 2.1**. Contudo, o isómero mais estável corresponde ao *trans*-glioxal [13].

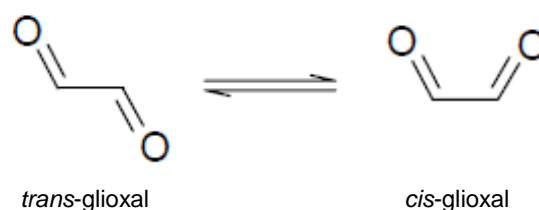


Figura 2.1. Conformações *trans* e *cis* do glioxal [13].

Este dialdeído, ao reagir com grupos hidroxilo, dá origem a um hemiacetal. Para esse efeito, as reações acontecem em meio ácido, por aumento da eletrofilicidade do aldeído, ou em meio básico, por aumento da nucleofilicidade do álcool [14]. As reações em meio básico e em meio ácido estão representadas, respetivamente, na **Figura 2.2** e **Figura 2.3**.

Tabela 2.4. Agentes de reticulação aplicados a polímeros.

| Agente de Reticulação | Principais Características |
|-------------------------------|---|
| Formaldeído ^[15] | Reage com diversos polímeros conferindo excelentes propriedades mecânicas. Aldeído cancerígeno e tóxico. |
| Glioxal ^[12, 13] | Reage com diversos polímeros. É um aldeído biodegradável, não-tóxico e tem permissão para contacto alimentar ^[12] . |
| Glutaraldeído ^[16] | Reage, sobretudo, com biomaterias à base de colágeno e está presente na síntese de hidrogel. Aldeído com forte odor e tóxico. |
| Acetaldeído ^[17] | Intermediário na produção de resinas poliéster. É utilizado na indústria alimentar (ex. conservante). Aldeído cancerígeno e tóxico. |
| Aminas ^[18] | Reage com diversos grupos funcionais de polímeros. Muito utilizado para curar resinas epóxi. |
| Isocianato ^[19] | Participa sobretudo na produção de resinas poliuretano. Cancerígeno. |

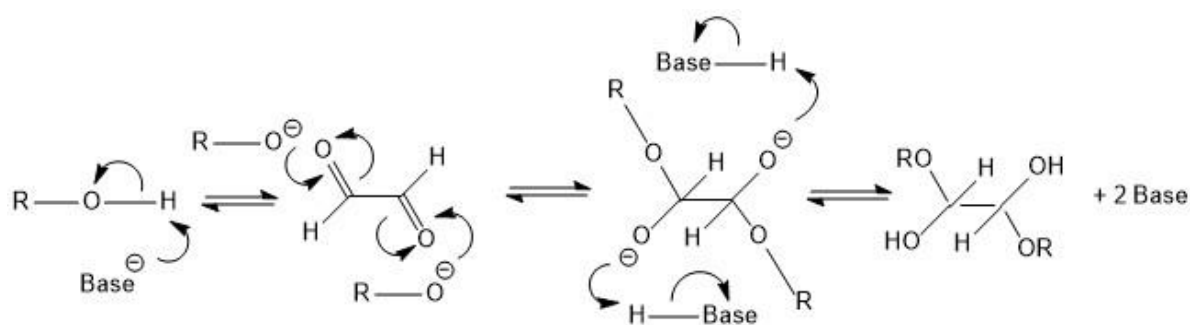


Figura 2.2. Reação entre o glioxal e grupos hidroxilo em meio básico.

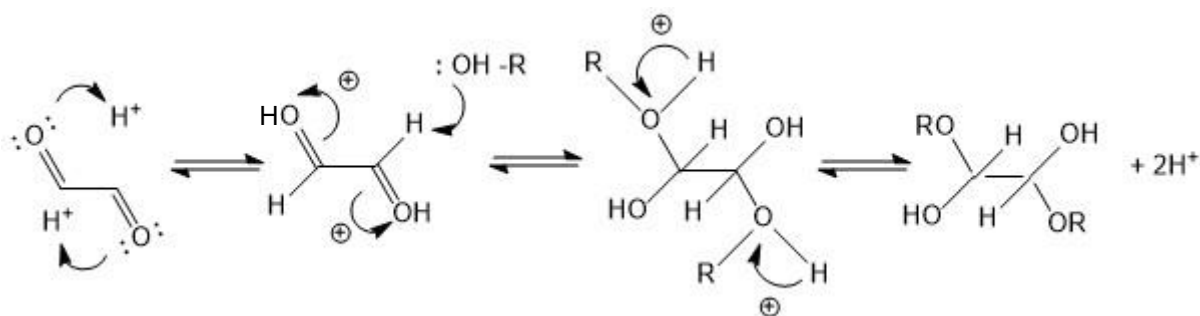


Figura 2.3. Reação entre o glioxal e grupos hidroxilo em meio ácido.

2.3 Adesivos

2.3.1 Introdução aos Adesivos

Os adesivos são substâncias, geralmente polímeros, que permitem a união de duas superfícies de diferentes materiais no estado sólido, designados por substrato (metais, materiais cerâmicos, vidro, madeira, papel, borrachas e plásticos). Várias operações industriais fazem uso desta substância tendo em conta a redução no tempo e custo de montagem quando comparados com outros processos, a produção de estruturas mais leves, resistentes e flexíveis e a aplicação em materiais de pequenas dimensões. No entanto, os adesivos têm que obedecer a determinadas características para garantirem a sua eficácia: aplicação de forma fluida para aderir à superfície do substrato e ter boa tensão de adesão e coesão para facilitar a união das superfícies e desenvolver resistência no interior do adesivo, respetivamente.

A seleção do adesivo adequado ao material tem em conta uma combinação de fatores que recaem sobre o material do substrato, a força necessária para a junção das superfícies do substrato, a elasticidade necessária do adesivo para uma boa colagem, custos e condições de operação e secagem [20]. É preciso ter em consideração que há duas classes de adesivos que diferem no tipo de polímero: polímeros naturais, que tal como o nome indica, são polímeros de origem natural (animal ou vegetal) e polímeros sintéticos, derivados do gás natural, petróleo e do carvão. Os adesivos à base de polímeros sintéticos comportam duas classes diferentes: adesivos base aquosa e adesivos base solvente. A **Tabela 2.5** discrimina as principais diferenças entre estas classes.

Tabela 2.5. Principais diferenças entre adesivos base solvente e base aquosa [21].

| Adesivos Base Solvente | Adesivos Base Aquosa |
|--|---|
| Boa adesão | Aplicação fácil e segura |
| Versatilidade | Secagem lenta e pouca resistência à água |
| Vasta gama de temperaturas de aplicação | Sem perigo de explosão |
| Prejudicial ao ambiente e à saúde durante e após aplicação | Menos prejudiciais à saúde |
| Odor intenso | Praticamente inodoro |
| Mais caros | Emissão de compostos voláteis muito baixa |
| Inflamáveis | Mais baratos |
| Limpeza de resíduos: é preciso usar solvente | Estabilidade da ligação adesivo-substrato |

2.3.2 Mecanismo de Colagem

O mecanismo de colagem dos adesivos ao substrato é comum aos adesivos base solvente e base aquosa. A colagem, por sua vez, consiste no processo de junção de duas ou mais superfícies sólidas

por meio de uma substância adesiva entre elas. Este processo tem bastante utilidade em variadas indústrias pois permite a união de uma grande diversidade de materiais.

Contudo, há duas camadas limite entre os substratos e o adesivo que devido a impurezas sofreram alterações pelo que a camada adesiva não é uniforme. A **Figura 2.4** ilustra o que se sucede durante a colagem de dois substratos.

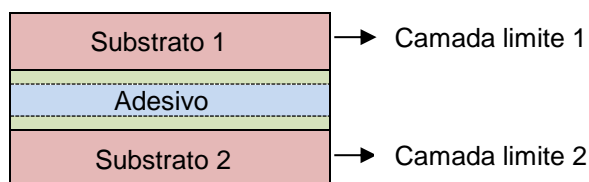


Figura 2.4. Esquema representativo do mecanismo de colagem (adaptado de [20]).

2.3.3 Interação Adesivo-substrato

As resinas (ou polímeros) muitas vezes desempenham o papel de adesivos, comumente conhecidos por colas. São aplicados de forma a criar adesão entre a sua superfície e a superfície de diferentes materiais (substratos/aderentes), interagindo mecânica e quimicamente.

A interação mecânica deve-se à penetração dos “tentáculos” dos adesivos nos poros do substrato: deve penetrar o substrato até garantir uma ligação forte. A penetração é tanto maior quanto maior forem os poros, conferindo maior resistência à interação [6].

A grande maioria dos substratos inorgânicos (metais, minerais, vidros, etc) são constituídos por moléculas polares, o que lhes confere maior energia de ligação. Em relação às moléculas dos substratos orgânicos, são comumente menos polares. Portanto, uma boa adesão deve-se às forças de atração entre o adesivo e o substrato.

É importante fazer referência às interações de formação de pontes de hidrogénio, dado que são de grande importância devido à sua força de atração. Este tipo de ligação, envolve a partilha de um átomo de hidrogénio por dois grupos polares, o que é bastante recorrente em ligações entre adesivos e substratos naturais pois ambos apresentam grupos polares. A madeira, em particular, é rica em grupos hidroxilo (celulose, hemicelulose e lignina) contendo, por vezes, ácidos carboxílicos e grupos éster: grupos que formam fortes ligações de hidrogénio, o que confere força e resistência à adesão. Ligações fortes também são obtidas por interações dador-recetor de eletrões: a mais comum e recorrente entre a cola e o substrato de madeira, refere-se às interações ácido-base – os ácidos carboxílicos da madeira reagem com os grupos básicos presentes nos adesivos, formando sais. Apesar de todos os fatos apresentados revelarem condições favoráveis à adesão da cola ao substrato, para a grande maioria dos materiais, a interação mais forte é a que diz respeito às ligações covalentes [6].

2.4 O Polímero

Os polímeros são macromoléculas de elevado peso molecular constituídas por unidades estruturais mais pequenas que se repetem, designadas por monómeros. A reação de formação do

polímero é denominada por reação de polimerização, na qual os monómeros apresentam uma ligação química do tipo covalente. O número de unidades de monómeros que se ligam para formar o polímero representa o grau de polimerização.

Se o polímero apresentar apenas um tipo de monómero, o polímero é um homopolímero. Se o polímero apresentar vários tipos de monómeros, o polímero é um copolímero, que pode adotar diferentes sequências – **Figura 2.5**.

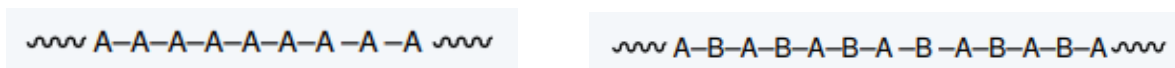


Figura 2.5. Representação de um homopolímero (à esquerda) e de um copolímero (à direita) [22].

As reações de polimerização podem ser por adição ou por condensação.

A polimerização por adição radicalar, compreende espécies moleculares com um eletrão desemparelhado, radicais, responsáveis pelo crescimento das cadeias poliméricas. A estas espécies adicionam-se monómeros para se formar o polímero. Os passos deste mecanismo por adição radicalar estão representados nas figuras **Figura 2.6**, **Figura 2.7** e **Figura 2.8** [22]:

1. Iniciação, passo onde se formam os radicais por meio de um iniciador.

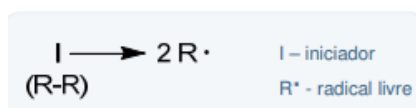


Figura 2.6. Passo de iniciação.

2. Propagação, passo em que uma molécula de monómero (designada por M) sofre ataque de um radical, com formação de um novo radical de maiores dimensões. O comprimento da cadeia polimérica não varia significativamente durante a polimerização.



Figura 2.7. Passo de propagação.

3. Terminação, passo em que o crescimento da cadeia polimérica é interrompido por destruição do radical.



Figura 2.8. Passo de terminação.

A polimerização por condensação, consiste numa reação entre os grupos funcionais das espécies moleculares envolvidas, com libertação de moléculas de água na maioria dos casos (**Figura 2.9**), de onde resulta a formação de um novo grupo funcional. Ao longo da reação, o comprimento da cadeia polimérica aumenta [22].

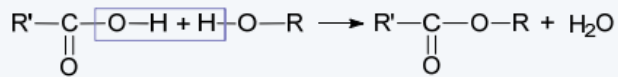


Figura 2.9. Reação de grupos -OH com grupos -COOH libertando água.

É preciso ter em conta que se os grupos funcionais se localizarem apenas nas extremidades das moléculas intervenientes, os polímeros serão lineares. Caso contrário, há formação de polímeros ramificados ou reticulados.

Existem polímeros naturais (exemplo: proteínas, borracha natural), polímeros semi-sintéticos (exemplo: derivados de celulose) e sintéticos (exemplo: plásticos, nylon). Pelas suas propriedades únicas e pela sua ampla versatilidade, os polímeros são utilizados em áreas bastante variadas atendendo a um grande mercado. Neste contexto, é preciso ter em conta determinadas características do polímero de forma a adequá-lo a cada aplicação: massa molar e sua distribuição, a existência ou não de ramificação, a sua morfologia e as características térmicas.

A massa molar de um polímero é o produto do grau de polimerização pelo peso molecular de cada monómero. Atendendo ao facto de que as macromoléculas têm graus de polimerização diferentes, os polímeros possuem uma distribuição de massas molares: média das massas molares [23]. As equações 2.1 e 2.2 que se seguem representam, respetivamente, o peso molecular médio em número e o peso molecular médio em peso.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.1)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} \quad (2.2)$$

Onde,

\bar{M}_n , corresponde ao peso molecular médio em número,

\bar{M}_w , corresponde ao peso molecular médio em peso,

W_i , corresponde ao peso ou fração de cadeias de massa M_i ,

N_i , corresponde ao número de cadeias com i monómeros,

M_i , corresponde à massa molecular das cadeias de tamanho i .

O índice ou grau de polidispersão é a razão entre \bar{M}_n e \bar{M}_w : quanto maior esta for, mais dispersa será a distribuição de tamanhos de cadeias [23]. Esta relação está ilustrada pela **Figura 2.10**.

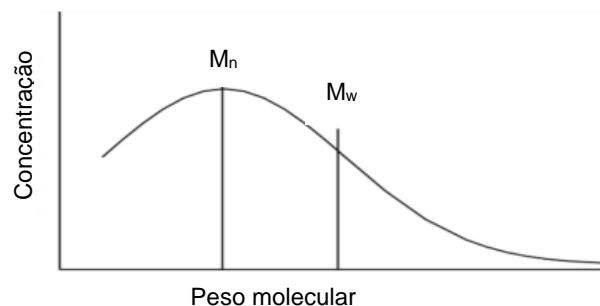


Figura 2.10. Curva de distribuição de pesos moleculares (adaptado de [23]).

Quanto à existência ou ausência de ramificação, a classificação atribuída varia: polímero linear (ausência de ramificação), polímero ramificado ou reticulado (existência de ramificação). O tipo de ramificação está relacionado com a quantidade de centros reativos responsáveis pelo crescimento do polímero: geralmente grupos funcionais dos monómeros. A **Figura 2.11** ilustra os tipos de ramificação [23].

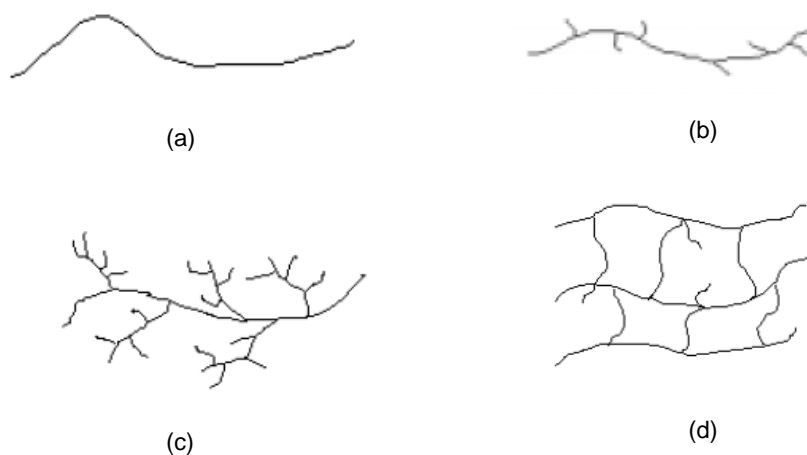


Figura 2.11. Tipos de ramificação de polímeros: (a) polímero de cadeia linear; (b) polímero ramificado sob forma de Pente; (c) polímero ramificado sob forma Dendrítica e (d) polímeros reticulados (adaptado de [23]).

A morfologia dos polímeros varia entre polímeros amorfos (a) ou semi-cristalinos com cristalinidade elevada (b), (**Figura 2.12**)

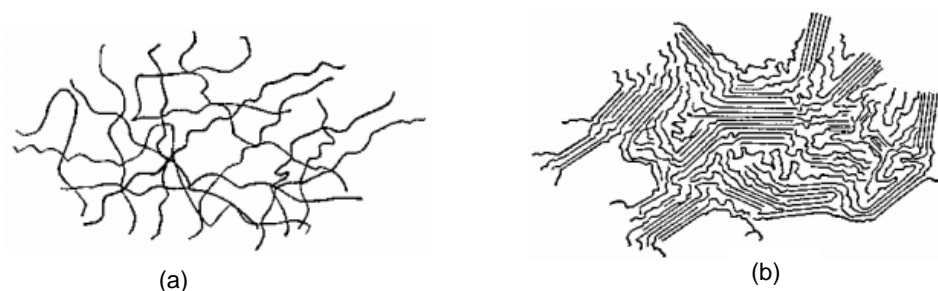


Figura 2.12. Morfologia dos polímeros (adaptado de [24]).

Os polímeros podem ser classificados por: termoplásticos, termoendurecíveis e elastômeros. Os termoplásticos são polímeros que não apresentam perdas significativas das suas propriedades quando submetidos a ciclos de fusão e solidificação. Os termoendurecíveis, quando sujeitos a aquecimento até ao seu ponto de fusão, sofrem perdas e alterações nas suas propriedades. Os elastômeros, por fim, são polímeros que uma vez sujeitos a uma deformação, voltam à forma inicial sem perda das suas propriedades [25].

2.5 Resinas Alquídicas

As resinas alquídicas, com mais de 90 anos de história, representam um setor importante das resinas sintéticas pois aliam o baixo custo de produção à sua versatilidade em termos de propriedades finais, tolerância a variados substratos e facilidade a modificá-las.

Formam-se a partir de uma reação de policondensação (esterificação) entre álcoois e ácidos polifuncionais, pelo que por esta razão, são semelhantes aos poliésteres: o que os distingue é a presença de monómeros na formulação de resinas alquídicas (ácidos gordos ou óleos) [25]. A **Figura 2.13** Figura 2.13 descreve o mecanismo de reação das resinas alquídicas.

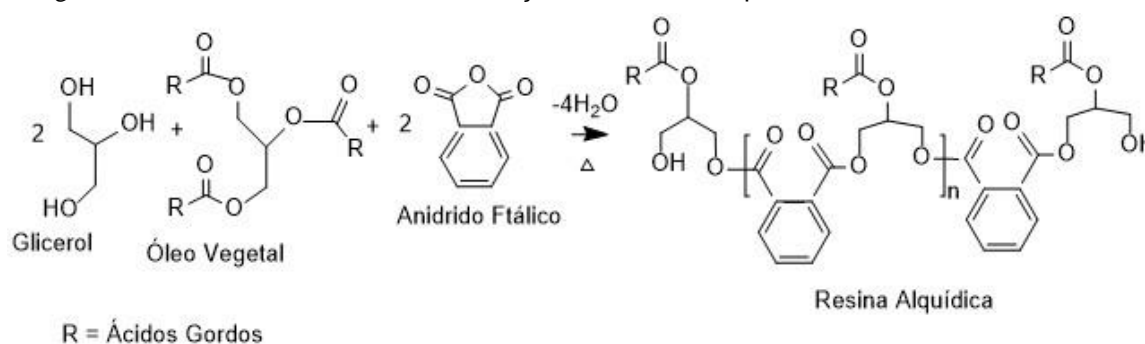


Figura 2.13. Reação de policondensação de resinas alquídicas (adaptado de [26]).

As resinas alquídicas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura e composição, pelo que podem ser resinas de poliéster, modificadas pela adição de ácidos gordos, ou resinas alquídicas modificadas pela adição de outra matéria-prima (outra família de resinas, por exemplo). As diferentes terminologias encontram-se discriminadas quanto ao tipo de monómeros na **Tabela 2.6**.

Tabela 2.6. Terminologia correspondente à classificação das resinas alquídicas por tipo de monômero (adaptado de [26]).

| Terminologia Monômero | Resinas Poliéster | Resinas Alquídicas | Resinas Alquídicas Modificadas |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Álcoois | X | X | X |
| Ácidos | X | X | X |
| Ácidos Gordos ou Óleos | | X | X |
| Outros | | | X |

2.5.1 Matérias-primas

A formulação das resinas alquídicas requer principalmente o uso de matérias-primas de três grupos de compostos diferentes: álcoois, ácidos e óleos.

- **Álcoois**

Neste campo de aplicação, os álcoois são denominados por polióis uma vez que apresentam várias funções álcool (grupos hidroxilo). São de grande interesse na formulação de resinas alquídicas os seguintes polióis: glicerol, pentaeritritol e o trimetilolpropano – **Figura 2.14**.

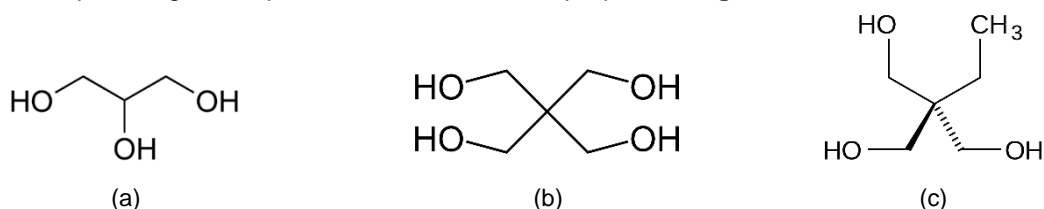


Figura 2.14. Alcóois usuais na produção de resinas alquídicas: (a) Glicerol; (b) Pentaeritritol; e (c) Trimetilpropano.

O glicerol, presente em formulações feitas a partir de óleos, confere menor ramificação e dureza à resina alquídica pelo que o pentaeritritol e o trimetilolpropano (TMP) podem ser alternativas ao uso de glicerol. O uso de TMP resulta numa resistência química maior, e, por sua vez, o uso de pentaeritritol, devido à sua funcionalidade, pode contribuir para a formação de resinas altamente reticuladas conferindo dureza ao produto final. O pentaeritritol é ainda economicamente mais vantajoso do que os restantes compostos mencionados. Assim, de forma a adequar os compostos presentes na formulação da resina às características finais pretendidas, é preciso ter em conta as próprias características das matérias-primas (em termos físicos, químicos e económicos) [27].

- **Ácidos**

Os ácidos, constituídos por grupos ácido carboxílico, podem ser utilizados sob a sua forma ácida ou sob a forma de anidridos, no entanto, muitas vezes encontram-se sob a forma de anidridos nas formulações pois demonstram melhores características em termos de manuseamento e polimerização, são mais estáveis e económicos.

No que diz respeito aos anidridos, o anidrido ftálico é o mais utilizado neste mercado. Apresenta uma temperatura de esterificação relativamente baixa permitindo uma boa relação custo – tempo de processo [27]. Em alternativa, também se utiliza o ácido isoftálico, para aumentar a dureza e a resistência química do produto, e o anidrido trimelítico, composto com três grupos funcionais, que confere resistência ao calor e é particularmente útil no fabrico de poliésteres e de alquídicas solúveis em água [26]. Os ácidos mais usuais na produção de resinas alquídicas encontram-se representados na **Figura 2.15**.

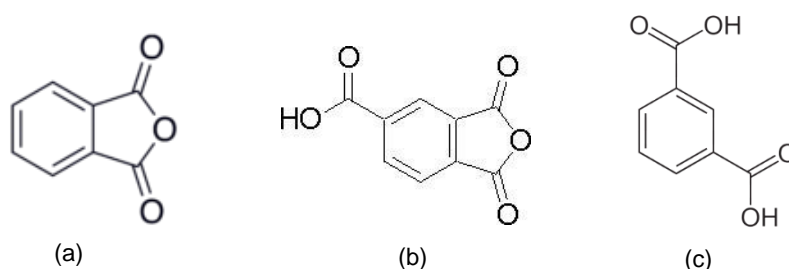


Figura 2.15. Ácidos usuais na produção de resinas alquídicas: (a) Anidrido Ftálico; (b) Anidrido Trimelítico; e (c) Ácido Isoftálico.

- **Óleos ou Ácidos Gordos**

Os óleos são a matéria-prima de partida para a obtenção de ácidos gordos: monómeros orgânicos constituídos por grupos ácidos carboxílicos, que participam na reação de esterificação das resinas alquídicas, intervindo nestas através das insaturações presentes nas cadeias de ácidos gordos.

Na constituição dos óleos (essencialmente óleos vegetais) verifica-se uma combinação de um mol de glicerol para três moles de ácido gordo e, por esta razão, os ácidos gordos são muitas vezes designados por triglicéridos (**Figura 2.16**).

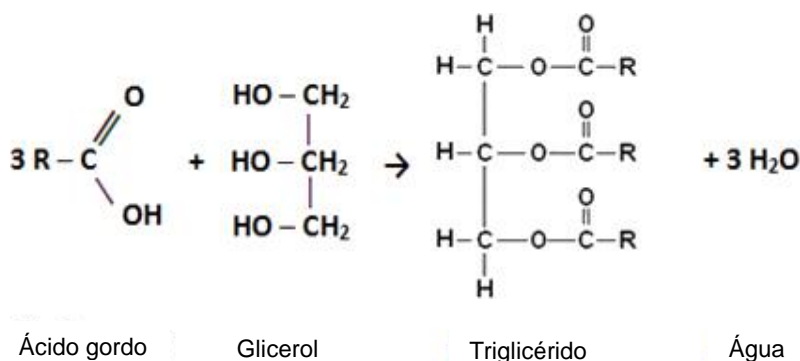


Figura 2.16. Reação de formação de óleos vegetais.

Esta matéria-prima pode ter utilização na sua forma de óleo ou na forma de ácidos gordos.

No entanto, os óleos são ésteres pelo que a sua funcionalidade é igual a zero, não podendo reagir com ácidos ou glicóis. Assim sendo, quando numa formulação de resinas alquídicas é utilizado óleo, é preciso “ativá-lo” por meio de uma reação de transesterificação: reação processada a altas temperaturas por meio de catalisador, sem formação de água, cujo objetivo visa à obtenção de monoéster (com grupos álcool reativos).

Relativamente aos ácidos gordos, estes podem reagir diretamente com os álcoois. No entanto, têm funcionalidade igual a 1 pelo que quando reagem na reação de esterificação, atuam como terminadores de cadeia que bloqueiam o seu crescimento. Assim, quanto maior a quantidade de ácidos gordos, menor será a ramificação da cadeia polimérica.

Os óleos conferem determinadas características às resinas alquídicas, e, por essa razão, é de extrema importância ter em consideração o tipo de óleo (ou ácido gordo) e o comprimento em óleo [25].

- **Tipo de óleo:** esta característica está intrinsecamente relacionada com o grau de insaturação dos ácidos gordos (número de ligações duplas entre dois átomos de carbono), determinada através do índice de iodo.

1. Secativas: resinas cuja formulação contém ácidos gordos com elevado número de insaturações.

2. Não secativas: resinas cuja formulação contém ácidos gordos com baixo número de insaturações.

- **Comprimento em óleo:** consiste na percentagem de óleo em relação à resina sólida pelo que podem ser curtas (abaixo de 40%), médias (de 40 a 60%) e longas (acima de 60%) [27].

$$\text{Comprimento em óleo} = \frac{\text{massa de óleo usado na formulação da resina}}{\text{massa de sólidos da resina}} \times 100 \quad (2.3)$$

A **Figura 2.17** ilustra de forma clara de que forma o comprimento em óleo, o índice de iodo e o tipo de óleo estão relacionados, evidenciando a importância de uma seleção adequada para obter as características pretendidas na resina. Verifica-se que:

- Quanto maior o comprimento em óleo, mais expressão têm as propriedades do óleo no produto final, pelo que mais semelhante ao óleo é a resina.
- Quanto mais insaturado o óleo, maior o índice de iodo pelo que maior será a rapidez de secagem ao ar.
- Quanto menos insaturado o óleo, menor o índice de iodo o que se traduz num processo de secagem ao ar mais lento, podendo significar que é uma resina não secativa.

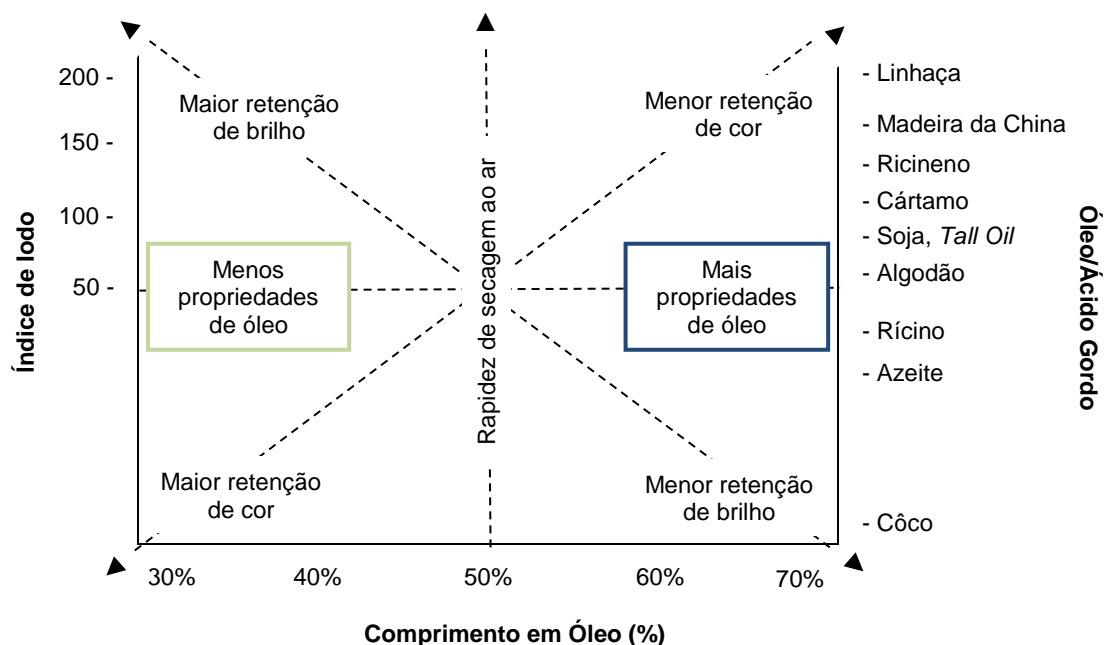


Figura 2.17. Relação de comprimento em óleo com índice de iodo e respectivas características consoante o tipo de óleo/ácido gordo (adaptado de [28]).

• Solventes

Os solventes não entram na composição do polímero mas têm grande importância em termos de propriedades finais. Após a produção da resina alquídica, é adicionado solvente orgânico de forma a diluir o produto e facilitar o seu transporte e manuseamento. Os solventes mais recorrentes são o *white spirit*, o xilol e o solvente des arommatizado D40.

Na grande maioria dos casos, os solventes são incorporados nas formulações pelo que não são retirados, todavia, resinas de alto teor em sólidos (em particular, 100% em sólidos) requerem remoção total desta matéria-prima. Tendo em conta que são compostos orgânicos voláteis (COVs) e contribuem para a poluição atmosférica, não obstante do facto de serem prejudiciais à saúde, resinas de alto teor em sólidos têm ganho mercado.

Por outro lado, tecnologias como revestimento em pó, revestimento em água, revestimento de cura por radiação e sistemas de diluentes reativos revelam ser boas alternativas, mas diferem significativamente da tecnologia convencional [29].

Reforçando o facto referido acima, resinas alquídicas de alto teor em sólidos são uma boa solução à problemática, embora apresentem dificuldades na obtenção de viscosidades relativamente baixas.

2.5.2 Polimerização de Resinas Alquídicas

Nas alquídicas, o mecanismo de polimerização por condensação consiste numa reação entre os grupos funcionais dos reagentes (grupo hidroxilo e grupo ácido carboxílico) com perda de uma molécula de água: formam-se ligações de hidrogénio extremamente fortes. Trata-se de uma reação reversível, pelo que de forma a equilibrá-la no sentido direto, ou seja, no sentido de formação de produto, é preciso eliminar a água por destilação azeotrópica. A reação desta família de polímeros, segue um perfil com determinadas características [25, 28]:

- Ocorre a altas temperaturas, pelo que é endotérmica e exige fornecimento de calor;
- Muito lenta: pode necessitar de cerca de 20h;
- Atmosfera inerte para minimizar a descoloração do produto;
- Adição de xileno para remover a água formada;
- Grau de ramificação do polímero controlável em função da composição e da funcionalidade dos monómeros;
- É controlada por dois parâmetros: índice de acidez e pela viscosidade. Quando atinge os valores esperados, interrompe-se a reação diminuindo a temperatura do reator;

A formulação destas resinas pode fazer uso de ácidos gordos ou óleos vegetais. O mecanismo de polimerização, no entanto, tem diferenças significativas descritas adiante.

1. Formulação a partir de ácidos gordos

Nesta formulação, adiciona-se ácidos gordos, polióis e poliácidos, que reagem entre 220-255 °C num único passo o que confere maior controlo de processo. Em contrapartida, polimerizar a partir de ácidos gordos é economicamente menos viável quando comparado ao processo a partir de óleos.

A destilação azeotrópica permite aumentar a eficiência do processo influenciando diretamente o rendimento da reação: promove a remoção de água do sistema por adição de compostos de arraste, como o xileno, que conduz à separação da água da mistura reacional.

2. Formulação a partir de óleos

A polimerização de resinas alquídicas com base em óleos dá-se em dois passos, pelo que esta é a principal diferença entre formulações a partir de ácidos gordos e a partir de óleos. Este último processo é mais económico e faz uso de uma matéria-prima rica em ácidos gordos e polióis – óleo vegetal. Numa primeira fase, na presença de um catalisador e entre 230-250 °C, ocorre a reação de transesterificação (**Figura 2.18**) ou alcóólise entre o óleo vegetal (triglicérido) e o polioli, cujo produto, conhecido por monoglicérido, é na realidade uma mistura de isómeros mono-, di e triglicerídeos e ainda glicerol.

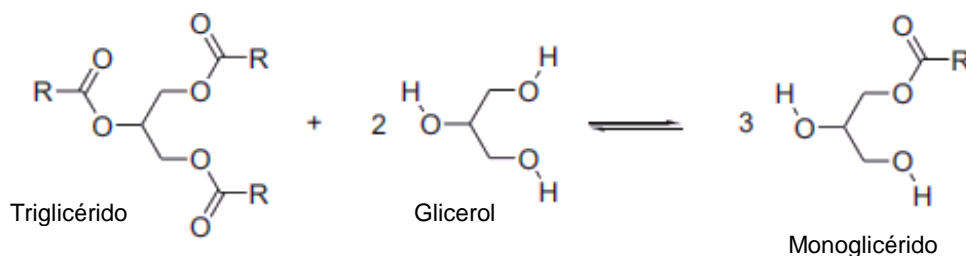


Figura 2.18. Mecanismo de reação de transesterificação do óleo (adaptado de [30]).

Numa segunda fase, ocorre a reação de esterificação (**Figura 2.19**) adicionando-se os poliácidos de forma a reagirem com o produto da primeira fase. Esta fase é idêntica ao método de polimerização a partir de ácidos gordos.

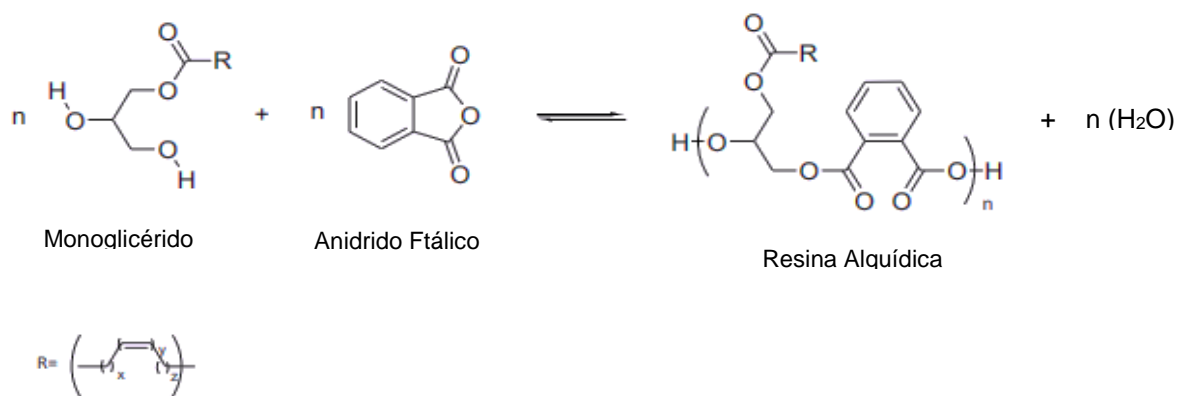


Figura 2.19. Mecanismo de reação de esterificação por adição de anidrido ftálico (adaptado de [30]).

2.5.3 Viscosidade Vs. Índice de Acidez

Os fabricos são controlados a partir do índice de acidez e da viscosidade. Quando a resina atinge as especificações pretendidas em relação a estes dois parâmetros, interrompe-se a reação.

Ao longo da reação, o índice de acidez diminui tendo em conta que os ácidos são consumidos. Por outro lado, a viscosidade aumenta, pois o peso molecular da cadeia polimérica também sofre um aumento gradual. Em casos que se obtenha apenas um parâmetro dentro de especificação, é importante fazer as correções necessárias de forma a que ambos satisfaçam as condições exigidas [28]. A **Figura 2.20** ilustra a relação entre o índice de acidez e a viscosidade.

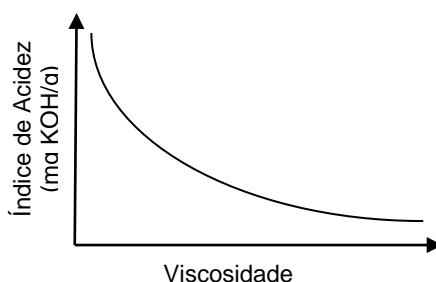


Figura 2.20. Índice de acidez em função da viscosidade (adaptado de [28]).

2.5.4 Mecanismo de Cura

O processo de cura de uma resina alquídic consiste na formação de filme, ou seja, na sua transformação do estado líquido para o estado sólido. Depois da secagem física em que o solvente evapora, dá-se a chamada secagem química ou oxidativa, em que as insaturações provenientes dos ácidos gordos reagem entre si na presença de oxigénio e catalisadores metálicos, reticulando gradualmente o polímero original.

O tipo de ácidos gordos de óleos regula as propriedades das alquídicas, classificados como secativos ou não-secativos (como mencionado acima), dependendo do grau de insaturação dos mesmos.

No caso de óleos secativos, o mecanismo de cura envolve a oxidação dos ácidos gordos insaturados do óleo: quanto mais insaturado for (mais ligações duplas), mais depressa ocorre a reação de oxidação. Os hidroperóxidos presentes na formulação de resinas com óleos secativos (como ácidos gordos de *tall oil*) decompõem-se naturalmente em radicais livres: os radicais livres de peróxido. Por ação destes radicais, o hidrogénio dos grupos metileno presentes entre ligações duplas, forma hidroperóxidos e radicais livres, conduzindo à auto-oxidação. De forma a não comprometer a reação de auto-oxidação, é indispensável o uso de secantes: metais na forma de sais orgânicos (cobalto, cálcio, zircónio) que atuam como catalisadores [29].

Os óleos não secativos são indicados em formulações com adição de outra família de polímeros, de forma a agirem como plastificantes, conferindo ao sistema maior flexibilidade, adesão e brilho. O mecanismo de reação ocorre por reticulação por adição de uma família de polímeros ou por um agente oxidativo (ou secante) que catalisa a reação. Uma vez que o filme obtido a partir destes óleos está relacionado a problemas de descoloração, para contornar a situação, é conveniente fazer uso de óleos não secativos com níveis mínimos de ácidos gordos insaturados [28].

Além das variantes apresentadas, é importante referir que óleos longos revelam maior eficiência no processo de secagem pois em comparação com óleos curtos, a sua massa molecular é maior. Isto, consequentemente, traduz-se num menor tempo de cura uma vez que o polímero parte de um estado avançado de reticulação [31].

2.5.5 Variabilidade na Produção

O processo de fabrico de resinas alquídicas está inerente a variações, pelo que é difícil precisar em termos químicos qual é o produto da reação de esterificação. A variabilidade prende-se aos seguintes fatores:

- A composição dos ácidos gordos apresenta variações de lote para lote, pois é uma matéria-prima natural;
- A reação de esterificação é extremamente endotérmica, pelo que é preciso aquecer o meio reacional a temperaturas demasiado elevadas. Em laboratório não há forma de manter este parâmetro constante, o que pode influenciar a velocidade de reação.
- O produto só se forma quando a reação é induzida no sentido direto por destilação azeotrópica da água formada. Se o condensador não estiver frio o suficiente, pode ter influência sob a formação de produto.

Materiais e Métodos

Este capítulo será dedicado à descrição dos materiais e métodos utilizados para produzir, analisar e reticular resinas alquídicas de alto teor em sólidos. A **Figura 3.1** representa a estrutura que conduziu o trabalho experimental.

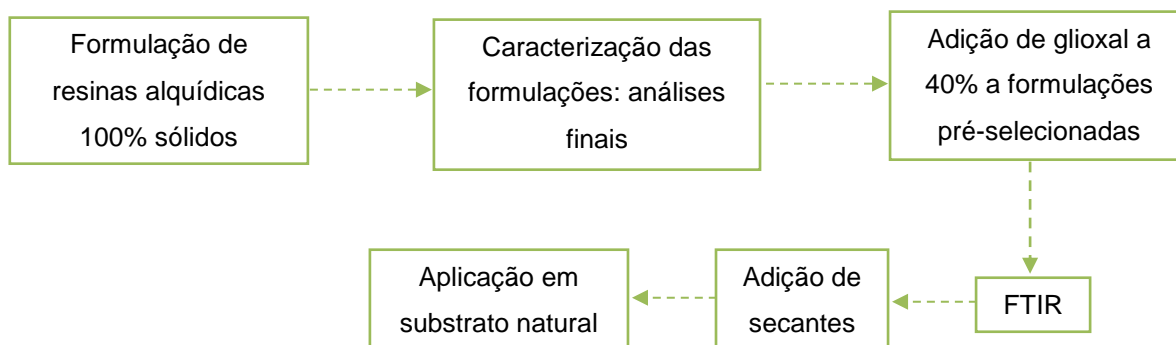


Figura 3.1. Fluxograma do trabalho experimental.

3.1 Formulação de Resinas Alquídicas de Alto teor em Sólidos

O reator inicialmente é aquecido a 250 °C, após adição de ácidos gordos e do pentaeritritol, e adição do xileno no separador. Quando a mistura atinge o índice de acidez pretendido, o reator é arrefecido a 230 °C para dar seguimento à reação, adicionando o anidrido trimelítico e xileno pelo condensador para manter a temperatura constante. Ao concluir esta última adição, é necessário aquecer novamente até 250 °C. Por fim, quando a mistura atingir as especificações de corte (neste caso apenas será tido em conta o índice de acidez), interrompe-se a reação arrefecendo-a para 200 °C e aplica-se vácuo para eliminar todo o xileno. O aquecimento e arrefecimento desta operação é garantido pelo nível da manta de aquecimento.

O passo seguinte, consiste em aferir as propriedades finais da resina: índice de acidez, viscosidade Gardner e Brookfield, índice de cor Gardner e resíduo sólido.

A **Figura 3.2** representa a montagem do equipamento usado em laboratório para produzir resinas alquídicas.

A **Figura 3.3**, ilustra os passos do processo de produção, incluindo os métodos analíticos em cada etapa. A **Tabela 3.1** discrimina a composição de cada resina bem como o respetivo índice de acidez ao corte. Todas as formulações, incluindo a inicial, foram praticadas neste estudo.



Figura 3.2. Montagem dos equipamentos usados nas formulações em laboratório.

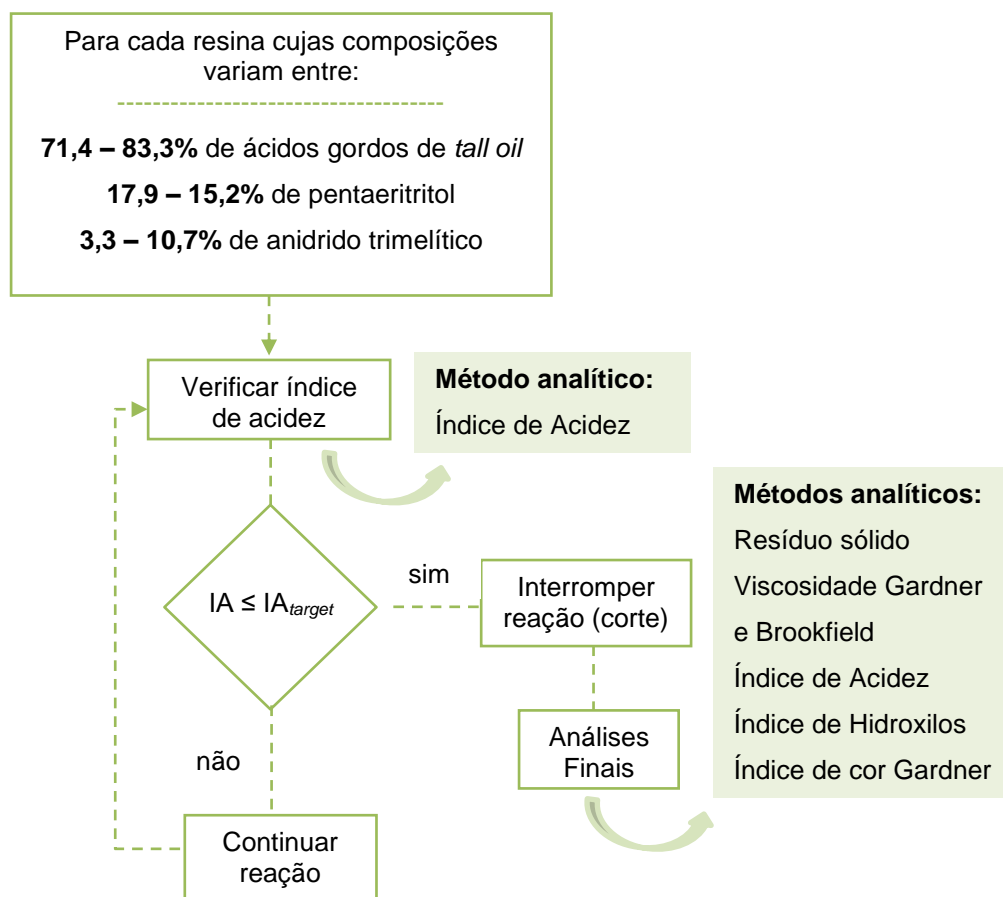


Figura 3.3. Fluxograma do processo de fabrico de resinas alquídicas.

Todas as formulações fizeram uso de:

- Reator de vidro de 3 litros;
- Condensador;
- Separador;

- Manta de aquecimento;
- Agitador de vidro;
- Motor elétrico;
- Termômetro;
- Proveta de 250 mL.

Tabela 3.1. Formulações reproduzidas neste estudo consoante a alteração aplicada, onde a) ácidos gordos de *tall oil*, b) pentaeritritol e c) anidrido trimelítico.

| Formulações | Composição Média (%) | Alteração |
|----------------|--|---|
| Resina inicial | 75,5% de a) ; 15,2% de b) ; 9,3% de c) | Sem alterações, com corte a um IA < 10 mg KOH/g RS |
| Resina 1 | 75,5% de a) ; 15,2% de b) ; 9,3% de c) | Sem alterações, com corte a um IA o mais alto possível |
| Resina 2 | 78,1% de a) ; 15,6% de b) ; 6,3% de c) | Redução de 1/3 de TMA, com corte de IA o mais alto possível |
| Resina 3 | 78,1% de a) ; 15,6% de b) ; 6,3% de c) | Redução de 1/3 de TMA, com corte a um IA de 20 mg KOH/g RS |
| Resina 4 | 80,6% de a) ; 16,1% de b) ; 3,3% de c) | Redução de 2/3 de TMA, com corte a um IA o mais alto possível |
| Resina 5 | 83,3% de a) ; 16,6% de b) | Sem adição de TMA, com corte a um IA o mais alto possível |
| Resina 6 | 83,3% de a) ; 16,6% de b) | Sem adição de TMA, com corte a um IA de 30 mg KOH/g RS |
| Resina 7 | 83,3% de a) ; 16,6% de b) | Sem adição de TMA, com corte a um IA de 10 mg KOH/g RS |
| Resina 8 | 73,8% de a) ; 16,5% de b) ; 9,8% de c) | Redução de 10% em ácidos gordos, com corte a um IA o mais alto possível |
| Resina 9 | 73,8% de a) ; 16,5% de b) ; 9,8% de c) | Redução de 10% em ácidos gordos, com corte a um IA de 10 mg KOH/g RS |
| Resina 10 | 71,4% de a) ; 17,9% de b) ; 10,7% de c) | Redução de 20% em ácidos gordos, com corte a um IA o mais alto possível |
| Resina 11 | 71,4% de a) ; 17,9% de b) ; 10,7% de c) | Redução de 20% em ácidos gordos, com corte a um IA de 10 mg KOH/g RS |

3.2 Caracterização: Métodos Analíticos

3.2.1 Resíduo Sólido

O resíduo sólido, ou teor em não voláteis, mede a quantidade de resina existente numa amostra após ter sido submetida a determinadas condições de tempo e temperatura. Para esse efeito, pesa-se cerca de 2,0 g de amostra uniformizando-a em três cápsulas de metal (**Figura 3.4**), durante uma hora, permanecem numa estufa a 125°C. O passo seguinte consiste em retirar as cápsulas da estufa e deixá-las arrefecer à temperatura ambiente para pesá-las e aferir o resíduo sólido, tal como consta na equação 3.1. O método de análise segue a norma de qualidade ISO 3251: 2003.

$$\text{Resíduo Sólido} = \frac{B - A}{E} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde,

A, corresponde ao peso, em gramas, da cápsula de metal vazia;

B, corresponde ao peso, em gramas, da cápsula de metal com o resíduo;

E, corresponde ao peso, em gramas, da amostra.



Figura 3.4. Cápsulas de metal com o resíduo sólido.

Uma vez que o procedimento para medir este parâmetro requer três cápsulas, ou seja, três medições, o resíduo sólido corresponde à média das três. Os valores de todas as medições não podem apresentar diferenças acima de 1%, caso contrário, opta-se pelas medições com valores mais próximos ou, em último recurso, repete-se o ensaio.

Esta característica pode indicar até que ponto ocorreu a reação, ou seja, se ainda existe alguma quantidade de monómero por reagir: quanto maior for o valor do resíduo sólido, maior será a quantidade em polímero.

3.2.2 Viscosidade Gardner

A viscosidade Gardner é um tipo de viscosidade cinemática aplicada a líquidos transparentes, como resinas e vernizes, quantificada através de um método comparativo: tubos de Gardner. Este

método consiste na comparação da viscosidade num tubo de Gardner previamente preparado com a amostra a analisar e com as viscosidades de tubos de Gardner padrão (**Figura 3.5**), cujos valores são conhecidos. A unidade de medida deste parâmetro é o Stoke (St), pelo que os tubos padrão estão indentificados com letras de A₅ a Z₇, que corresponde, respetivamente, a 0,0050 e 388 St. Em termos químicos, a viscosidade avalia o crescimento das cadeias de polímero: quanto maior o comprimento em óleo, menor o peso molecular pelo que menor será a viscosidade pois o crescimento da cadeia polimérica será consequentemente interrompido (quanto mais óleo, mais terminadores de cadeia há).

O procedimento consiste primeiro, em termostatar o tubo da amostra e os tubos padrão num banho a 25 °C, pelo menos 10 minutos. De seguida, selecciona-se 4 tubos padrão com as letras mais próximas da viscosidade esperada e, juntamente com o tubo da amostra, estabiliza-se os 5 tubos durante 20 minutos no banho termostatizado num suporte de medição. É esperado que o tubo da amostra tenha uma viscosidade entre as viscosidades de dois tubos padrões dos 4 selecionados: isto é verificado pela comparação da velocidade de subida da bolha da amostra com a velocidade de subida da bolha dos tubos de referência.



Figura 3.5. Determinação da viscosidade Gardner de uma resina alquídica.

Por fim, os resultados são expressos em Stoke ou em letras, de acordo com a leitura na tabela de viscosidades Gardner, assim como demonstra a **Tabela 3.2**.

O método de análise segue a norma de qualidade ASTM D 1545-98: 1998.

Assim, de acordo com o procedimento acima descrito, a resina alquídica da **Figura 3.5** apresenta uma viscosidade Gardner igual a Y+Z, tendo em conta que a velocidade da bolha do tubo da amostra assemelha-se mais à velocidade do tubo padrão Y.

Tabela 3.2. Viscosidades Gardner.

| Viscosidade em letras | Viscosidade em Stoke |
|-----------------------|----------------------|
| X | 12,9 |
| X+Y | 14,1 |
| XY | 15,2 |
| XY+ | 16,4 |
| Y | 17,6 |
| Y+Z | 18,7 |
| YZ | 19,8 |
| YZ+ | 20,9 |
| Z | 22,0 |
| Z+Z ₁ | 23,2 |
| ZZ ₁ | 24,5 |
| ZZ ₁ + | 25,8 |
| Z ₁ | 27,0 |

3.2.3 Viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield determina a viscosidade dinâmica de líquidos por meio de um viscosímetro de Brookfield (**Figura 3.6**), aplicável até 60×10^6 cPa.s. Em termos físicos, mede a resistência exercida pelo fluido na haste do viscosímetro, provocando um torque cujo valor é indicado no medidor. Tendo em conta que esta viscosidade depende não só do fluido da amostra mas também da haste e da velocidade de rotação da mesma, estas variáveis são selecionadas previamente de acordo com a especificação pretendida para o fluido em questão.

O procedimento consiste em colocar até 500 g de amostra num copo de vidro de 600 ml, num banho a 23 °C a termostatar, até que a temperatura seja atingida. Ao fim desse tempo, medir a viscosidade adequadamente.

O método de análise segue a norma de qualidade ISO 2555: 1989.



Figura 3.6. Viscosímetro de Brookfield.

3.2.4 Índice de Acidez

O índice de acidez mede a quantidade de base (KOH ou NaOH), expressa em mg, necessária para neutralizar 1 g de resina. Este parâmetro é utilizado para análise de ácidos gordos e para controlar a polimerização da resina alquídica. No procedimento, um ácido reage com uma base obtendo-se sal e água por meio adição de hidróxido de potássio: a quantidade gasta deste composto quantifica o ácido presente na solução, ou seja, a quantidade de grupos ácidos por reagir. De forma a realizar esta análise, pesa-se uma determinada quantidade de amostra para o erlenmeyer:

- 8 – 10 g se o índice de acidez esperado for inferior a 16;
- 3 g se o índice de acidez esperado for superior a 16.

De seguida, dissolve-se a amostra em solução Xilol – Etanol, aquecendo e agitando de forma a homogeneizar a amostra, arrefecer e por fim titular.

O índice de acidez pode ser calculado de acordo com a equação 3.2. O método de análise segue a norma de qualidade ISO 2114 – 00.

$$\text{Índice de acidez (mgKOH/g)} = \frac{V \times N}{P} \quad (3.2)$$

Onde,

V, corresponde ao volume de solução titulante gasto, em ml;

N, corresponde à normalidade da solução titulante;

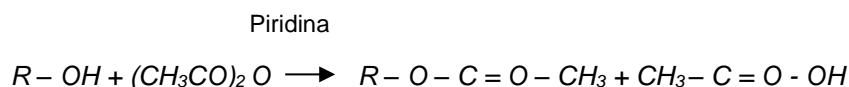
P, corresponde ao peso da amostra a analisar, em g.

de análise segue a norma de qualidade ISO 2114 – 00.

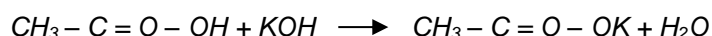
3.2.5 Índice de Hidroxilos

O índice de hidroxilos quantifica os grupos de hidroxilos livres em resinas alquídicas e em poliésteres. Estes grupos existem essencialmente em forma de álcoois polihídricos, ésteres parciais, grupos terminais de poliésteres ou ácidos gordos hidroxilados. A determinação deste parâmetro envolve as seguintes reações:

- Entre grupos anidrido acético, provenientes da solução de acetilização, e os grupos hidroxilo terminais da resina;



- Neutralização dos grupos ácido acético com a quantidade de equivalentes de hidróxido de potássio:



Neste procedimento, são utilizadas diversas soluções que devem ser preparadas antecipadamente, antes de iniciar a análise do índice de hidroxilos. A massa de amostra a analisar deve corresponder a cerca de 280 sobre o índice de hidroxilos esperado, em mg KOH/g. Se o índice de hidroxilos não for conhecido, é preciso fazer uma determinação fazendo uso de 2,0 gramas de amostra. A análise deverá ser feita em duplicado, começando por se adicionar num erlenmeyer a devida quantidade de amostra. É preciso ainda proceder da mesma forma para um ensaio em branco sem a presença de amostra.

Inicialmente, adiciona-se à amostra 5,0 ml acetato de etilo, procedendo a um posterior arrefecimento à temperatura ambiente para se adicionar em seguida 5,0 ml de solução de acetilização. O próximo passo, consiste em aquecer o erlenmeyer, ligado a um condensador, num banho a 50°C durante 20 minutos. De seguida, arrefece-se a estrutura à temperatura ambiente e adiciona-se 2 ml de água destilada, 10 ml de uma mistura de piridina/água e 30 ml de uma mistura de xileno/butanol.

Por fim, titula-se com KOH 0,5 N e determina-se o índice de hidroxilos da amostra pela fórmula referida abaixo (3.3). O método de análise segue a norma de qualidade ISO 4629.

$$I_{OH} = \frac{(V_0 - V_1) \times 28,05}{m} + IA \quad (3.3)$$

Onde,

I_{OH} , corresponde ao índice de hidroxilo do produto tal qual, em mg KOH/g;

V_0 , corresponde ao consumo, em ml, da solução de hidróxido de potássio (0,5 N) na titulação do ensaio em branco;

V_1 , corresponde ao consumo, em ml, da solução de KOH 0,5 N na titulação do ensaio com a amostra;
 m , corresponde à massa, em gramas, da toma de amostra;
 IA , corresponde ao índice de acidez da amostra em mg KOH/g.



Figura 3.7. Banho a 50°C.

No entanto, a análise é feita em duplicado pelo que se deve assumir, enquanto resultado final, a média dos duplicados com erro de ± 1 mg KOH/g. De forma a saber se é necessário repetir os ensaios, recorre-se à seguinte expressão **3.4**.

$$\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \times 100 > 5 \quad (3.4)$$

Onde,

r_1 , corresponde ao resultado do maior duplicado;

r_2 , corresponde ao resultado do menor duplicado.

Ou seja, se os duplicados diferirem em mais do que 5% da média, então terá de se repetir.

Se o índice de hidroxilo exigir a necessidade de exprimi-lo em %, então converte-se recorrendo à equação **3.5** – conversão do índice de hidroxilos em percentagem.

$$\%OH = \frac{I_{OH}}{RS} \times \frac{17 \times 10\,000}{56\,100} \quad (3.5)$$

Onde,

I_{OH} , corresponde ao índice de hidroxilos do produto tal qual em mg KOH/g;

RS , corresponde ao resíduo sólido do produto em %.

3.2.6 Índice de Cor Gardner

O índice de cor de uma solução corresponde ao valor da concentração de uma solução padrão de um composto com uma cor igual. Há uma variedade de índices de cor: índice de cor Iodo, Hazen e Gardner.

Neste estudo interessa saber o índice de cor Gardner das resinas. Este é feito por comparação com soluções de cloroplatinato de potássio de 1 até 8 e cloreto férrico, cloreto de cobalto e ácido hidrolórico, de 9 a 18.

Antes de dar início a esta análise no colorímetro *LICO 620* (**Figura 3.8**), é preciso inserir uma *cuvette* limpa com água destilada para calibrar o equipamento. Após a calibração, introduz-se uma *cuvette* no compartimento de leitura previamente preparada com amostra, verificando que não apresenta bolhas de ar. Aguardar que o aparelho faça a leitura, e, posteriormente, alternar entre escalas pressionando no ecrã sobre o símbolo da escala até aparecer a escalada desejada – Gardner. A cor Gardner não tem unidades. O método de análise segue a norma de qualidade ISO 4630.



Figura 3.8. Colorímetro *LICO 620*.

3.3 Adição de Glioxal

Após a produção em laboratório de 12 formulações diferentes, foram previamente selecionadas algumas de forma a aplicar o agente de reticulação, e, por observação, analisar o efeito desta adição: aspeto final da mistura e formação (ou não) de gel. O glioxal foi aplicado: à resina que apresentar maior índice de hidroxilos, pois à partida encontrar-se-á mais predisposta a reagir com o dialdeído; e à resina que apresentar maior viscosidade, pois durante o processo de cura é preciso ponderar este último fator tendo em conta que viscosidades mais altas podem ser mais favoráveis.

Uma vez que as condições ideais das variáveis que influenciam o processo de reticulação, neste caso em particular, são uma incógnita, foram testadas diferentes condições de temperatura e de tempo. Os testes de adição de glicol basearam-se nas condições da **Figura 3.9 [32]**.

A ocorrência de reação, traduz-se, em termos práticos, na observação de formação de gel – gelificação – ou seja, na transformação do estado físico da mistura (líquido para sólido). Neste estágio, o polímero já se encontra com uma viscosidade tão elevada que cria demasiada resistência à agitação da mistura.

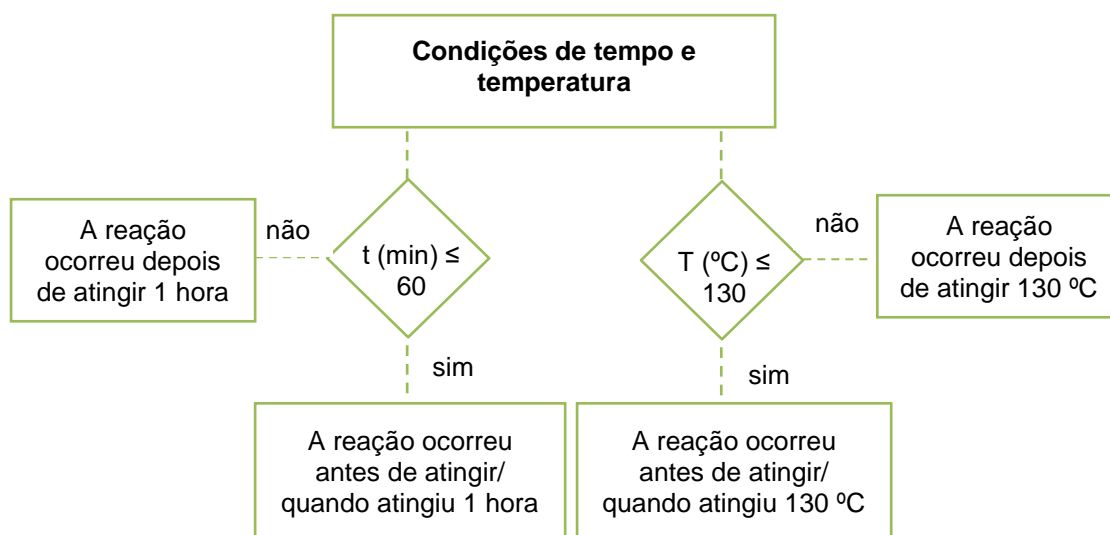


Figura 3.9. Condições de tempo e temperatura do processo de reticulação.

No capítulo anterior, foi referido que o dialdeído reage com grupos hidroxilo por meio de uma catálise ácida ou básica. Para esse efeito, o glicol foi conduzido por catálise ácida e básica pelo que os catalisadores utilizados foram mais uma variável em estudo: ácido clorídrico (HCl), persulfato de amónio ((NH₄)₂S₂O₈) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) [32, 33, 34].

Material necessário:

- Copo de vidro de 50 mL
- Agitador magnético
- Placa de aquecimento
- Termómetro
- Suporte de ferro

A **Figura 3.10** ilustra o material utilizado durante o processo de reticulação.



Figura 3.10. Material utilizado durante o processo de reticulação.

3.4 Aplicação em Substrato Natural

Após os ensaios de reticulação, aplicou-se em substrato natural o polímero resultante dos melhores ensaios, ou seja, os que fizeram uso de persulfato de amônio e bicarbonato de sódio enquanto catalisadores. Tendo em conta que as resinas gelificam mais rápido na presença de secantes, às resinas base pré-selecionadas para aplicar no substrato, adicionou-se os seguintes secantes:

- Cálcio
- Cobalto
- Zircónio

A escolha dos secantes mencionados foi realizada com base nos secantes utilizados nas formulações internas da OMNOVA Solutions para resinas alquídicas.

As aplicações partiram de uma receita base: o substrato, a resina alquídica, o glioxal a 40%, o catalisador e os secantes. De forma a perceber quais os parâmetros que influenciam a aglomeração do substrato orgânico, optou-se por fazer várias aplicações com diferentes receitas – **Figura 3.11**. As experiências de aplicação foram levadas à estufa a temperaturas entre 50 – 150 °C, à exceção das experiências iniciais que foram testadas à temperatura ambiente (25 °C), de forma a avaliar o desempenho da resina.

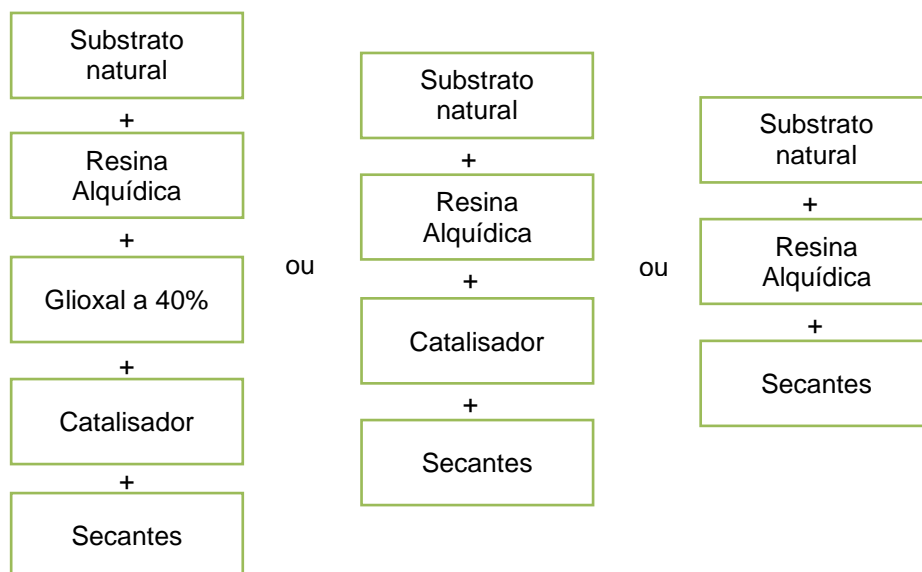


Figura 3.11. Receitas de aplicação.

Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Síntese e Caracterização das Formulações

O trabalho de investigação teve início com a formulação 12 resinas, incluindo a resina inicial: resina alquídica que partiu de uma formulação base. Cada formulação demorou aproximadamente 1 a 2 dias até à sua conclusão.

Após a produção de cada uma, segue-se a caracterização das amostras por meio de análises ao resíduo sólido (RS), à viscosidade de Gardner (VG), à viscosidade de Brookfield (VB), ao índice de acidez (IA), ao índice de cor (IC) e ao índice de hidroxilos (IOH). No entanto, as características mais relevantes ao estudar resinas alquídicas dizem respeito apenas ao resíduo sólido, à viscosidade de Gardner (**Tabela 4.1**), ao índice de acidez e ao índice de hidroxilos pelo que os restantes parâmetros constam na **Tabela A1.1**.

Tabela 4.1. Resultados do resíduo sólido, viscosidade Gardner e índice de acidez das formulações.

| Formulações | IA corte (mgKOH) | RS final (%) | VG final (St) | IA final (mgKOH/g RS) |
|----------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|
| Resina inicial | 7,5 | 99,4 | 27,0 | 7,2 |
| Resina 1 | 16,1 | 98,9 | 16,4 | 13,0 |
| Resina 2 | 17,5 | 99,5 | 6,3 | 15,5 |
| Resina 3 | 6,7 | 99,8 | 7,6 | 6,5 |
| Resina 4 | 12,4 | 99,7 | 3,4 | 10,7 |
| Resina 5 | 21,0 | 99,2 | 1,7 | 15,9 |
| Resina 6 | 35,4 | 99,4 | 1,8 | 27,6 |
| Resina 7 | 7,8 | 99,3 | 1,9 | 7,3 |
| Resina 8 | 21,8 | 99,7 | 29,3 | 19,1 |
| Resina 9 | 8,6 | 99,5 | 31,6 | 7,9 |
| Resina 10 | 21,9 | 100,0 | 59,1 | 19,2 |
| Resina 11 | 5,5 | 100,0 | 136,0 | 4,3 |

O índice de acidez e a viscosidade Gardner de corte, como o próprio nome indica, referem-se ao momento de corte da reação da resina, ou seja, quando o reator é arrefecido de forma a dar fim à

reação. No entanto, o corte apenas teve em consideração o índice de acidez, como já foi referido no capítulo anterior. Todas as resinas têm em comum valores de resíduo sólido próximos de 100%, por outro lado, variam significativamente no que diz respeito aos valores de viscosidade Gardner e índice de acidez final. As formulações que apresentam índice de acidez mais alto foram interrompidas precocemente durante a reação de polimerização de forma a obter mais ácido por reagir, e, por conseguinte, mais grupos hidroxilo livres (maior índice IOH). O índice de acidez e a viscosidade estão intimamente relacionados pelo que quanto maior o IA, menor a viscosidade uma vez que há menos ligações éster entre os grupos carboxilo (ácido) e hidroxilo (base), o que compromete a formação de um polímero reticulado.

Com base no exposto e na **Tabela 4.1**, a resina 6 apresenta o valor de índice de acidez mais alto (27,6 mgKOH/g), pelo que é a resina que, à partida, tem mais potencial para reagir com o glicol pois o diáldeído interage com os seus grupos hidroxilo [14]. Neste caso, a formação de um polímero reticulado dar-se-á por reação entre a resina 6 e o agente de reticulação. Não obstante, o índice de acidez em si pode não dar informações suficientes sobre os grupos de hidroxilos.

Outro caso particularmente interessante refere-se à resina 11, pois em oposição à resina 6, apresenta o menor valor de índice de acidez (4,3 mgKOH/g) e o maior valor de viscosidade Gardner (136,0 St). Esta última característica pode ser uma vantagem no mecanismo de cura da cola por já se encontrar bastante reticulada.

O índice de hidroxilos foi calculado *à posteriori* pois o método analítico é mais exigente, pelo que requer mais tempo. Por meio do cálculo do IOH, obteve-se a massa de glicol necessária para reagir com 10 gramas de resina. Os cálculos encontram-se explicados no **Anexo A** e os resultados vêm expressos na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2. Resultados do índice de hidroxilos das formulações e da massa de glicol necessária por cada 10g de resina.

| Formulações | IOH (mgKOH/g) | Glicol (g/10g resina) | Formulações | IOH (mgKOH/g) | Glicol (g/10g resina) |
|----------------|------------------|--------------------------|-------------|------------------|--------------------------|
| Resina inicial | 19,83 | - | Resina 6 | 129,03 | 1,68 |
| Resina 1 | 31,08 | 0,41 | Resina 7 | 112,52 | 1,47 |
| Resina 2 | 59,76 | 0,78 | Resina 8 | 54,62 | 0,71 |
| Resina 3 | 51,50 | 0,67 | Resina 9 | 41,99 | 0,52 |
| Resina 4 | 82,83 | 1,07 | Resina 10 | 76,45 | 0,92 |
| Resina 5 | 120,65 | 1,57 | Resina 11 | 63,96 | 0,73 |

A resina 6, mais uma vez, apresenta o maior índice de hidroxilos (129,03 mgKOH/g) o que confirma a premissa acima: quanto maior o índice de acidez, maior o índice de hidroxilos. Por esta

razão, a necessidade de glicol para reticular o polímero é maior em relação às restantes formulações. Contudo, a resina 11 não segue a mesma linha de raciocínio pois não tem o menor índice de hidroxilos (apesar de ter o índice de acidez mais baixo). Esta variante pode ser explicada pelas diferentes quantidades de anidrido trimelítico (TMA) e ácidos gordos de *tall oil* adicionadas, duas fontes de ácidos carboxílicos. A resina inicial é formulada com as condições iniciais de TMA e ácidos gordos pelo que a sua composição em ácidos carboxílicos é maior em relação às restantes resinas. Consequentemente, o défice de grupos hidroxilo livres é maior.

4.2 Adição de Glicol a 40% e Análise FTIR

De todas as resinas, a 6 revela resultados mais interessantes de índice de hidroxilos pois é bastante elevado. No entanto, a resina 6 apresenta viscosidade muito baixa pelo que se resolveu estudar a adição de glicol à resina 11, com maior viscosidade, de forma a perceber o impacto deste parâmetro na adesão ao substrato. Assim, a adição de glicol 40% incidiu sobre essas duas formulações, resultando em 11 experiências ou ensaios diferentes. A **Figura 4.1** é o resultado visual das resinas 6 e 11 e a **Tabela 4.3** resume as condições que variaram em cada ensaio.

Todos os ensaios foram desenvolvidos durante uma hora, com exceção dos ensaios H e I, pois estes levaram menos tempo a ganhar viscosidade e resistência à agitação. Por questões de segurança, nenhum ensaio excedeu a temperatura de 110 °C.



Figura 4.1. Resultado visual das resinas 6 e 11.

A análise dos resultados tem por base a interpretação visual e gráfica – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Posto isto, os resultados serão apresentados consoante o tipo de catalisador utilizado.

Tabela 4.3. Condições de cada ensaio com adição de glioxal 40%.

| Ensaio | RB | Resina (g) | Glioxal 40% (g) | HCl (mL) | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g) | NaHCO ₃ (g) | H ₂ O (g) | T(°C) | t(min) |
|--------|----|------------|-----------------|----------|---|------------------------|----------------------|-------|--------|
| A | 6 | 10,00 | 2,68 | 4,00 | - | - | - | 80 | 60 |
| B | 11 | 10,00 | 1,73 | 4,00 | - | - | - | 80 | 60 |
| C | 11 | 10,00 | 1,73 | 4,00 | - | - | - | 110 | 60 |
| D | 11 | 20,00 | 2,46 | - | 0,46 | - | - | 100 | 60 |
| E | 11 | 20,00 | 2,46 | - | 0,46 | - | - | 80 | 60 |
| F | 11 | 10,00 | 1,73 | - | 0,23 | - | - | 50 | 60 |
| G | 11 | 10,00 | - | - | 0,20 | - | 0,25 | 100 | 60 |
| H | 11 | 10,00 | 1,83 | - | - | 0,24 | 2,00 | 25 | 1 |
| I | 11 | 10,00 | - | - | - | 0,20 | 3,10 | 25 | 5 |
| J | 11 | 10,00 | 1,83 | - | - | 0,24 | 2,00 | 110 | 60 |
| K | 11 | 10,00 | - | - | - | 0,20 | 3,10 | 110 | 60 |

- **Catalisador – Ácido Clorídrico (HCl) 1N**

Os ensaios A, B e C (**Figura 4.2**) fizeram uso de ácido clorídrico a 1 mol/L (1N) enquanto catalisador da reação, no entanto, em termos visuais, nenhum dos três ensaios foi bem-sucedido.

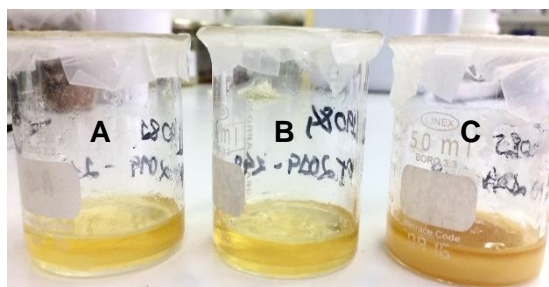


Figura 4.2. Resultado visual dos ensaios A, B e C.

Os ensaios A e B apresentam uma mistura não homogênea que verte quando inclinada permitindo concluir que é pouco viscosa. No entanto, a resina base do ensaio A é quase 100 vezes menos viscosa do que a resina base do ensaio B, portanto, naturalmente, a mistura do ensaio A é também menos viscosa. Estes ensaios decorreram a uma temperatura de 80 °C, abaixo do que o sugerido pela literatura [32], pelo que este fator pode ter comprometido a reação do glioxal com o pré-polímero.

No que diz respeito ao ensaio C, o resultado é, aparentemente, mais favorável pois a mistura obtida apesar de não-homogênea apresenta formação de gel. O ensaio C foi desenvolvido a uma temperatura mais alta, 110 °C, o que significa que para as mesmas condições de resina base e catalisador uma temperatura mais elevada favorece a reação.

Com o auxílio da ferramenta FTIR, procedeu-se a uma comparação entre os espectros dos ensaios A, B e C e das suas respectivas resinas base. Os ensaios A e B apresentam duas fases distintas pelo que apenas a fase orgânica teve importância nesta análise. O ensaio C, por se revelar mais

interessante, foi submetido a uma comparação simultânea do seu próprio espectro com os espectros da resina base e ainda do glicolal.

Os picos a aproximadamente 3500 cm^{-1} da resina 6 e do ensaio A da **Figura 4.3** e da resina 11 do ensaio B da **Figura 4.4**, revelam que, possivelmente, a quantidade de hidroxilos livres manteve-se igual em ambos os ensaios, o que pode indicar que não houve reação entre o glicolal e os grupos hidroxilo da resina base. Outra afirmação que sustenta o argumento referido, está relacionada com a ausência de novos picos nos ensaios A e B, pelo que, à partida, se não há novos picos ou formação de novas ligações, não houve reação.

A **Figura 4.5**, compara os espectros da resina base (11), do ensaio C e do glicolal. A região vibracional a 3500 cm^{-1} do espectro do ensaio C e do glicolal representa presença de água, pelo que a mistura deste ensaio, possivelmente, contém água. Os picos a 1635 e 2200 cm^{-1} são muito semelhantes nos espectros do glicolal e do ensaio C, o que indica apenas presença de glicolal na mistura. Em contrapartida, há um pico novo a 1090 cm^{-1} pelo que esta evidência pode indicar ocorrência de reação justificando a gelificação aparente.

Todos os resultados obtidos estão sob influência da temperatura a que se procedeu cada ensaio, da resina base, do tempo de reação e do tipo de catalisador. O tempo de reação manteve-se constante em todos os ensaios de forma a compará-los. A resina base do ensaio A pode não ter resultado pois apesar de apresentar o maior índice de hidroxilos em comparação com as restantes, o que significa que deveria reticular mais com o dialdeído, é pouco viscosa – o peso molecular pode ser muito baixo e mesmo que reaja com glicolal, continua com peso molecular não muito elevado. Em relação aos ensaios B e C, a resina base é a mais viscosa de todas as formulações pelo que esta característica pode ser vantajosa neste processo de reticulação. Verificou-se que a uma temperatura mais alta, a viscosidade da mistura é maior para as mesmas condições de tempo de reação, resina base e tipo de catalisador. Ou seja, o ensaio C resultou melhor possivelmente por ter decorrido a temperaturas mais altas e por fazer uso de uma resina base mais viscosa. No entanto, optou-se por outras vias de catálise de forma a perceber se essa variável teria um papel significativo no processo de formação do polímero.

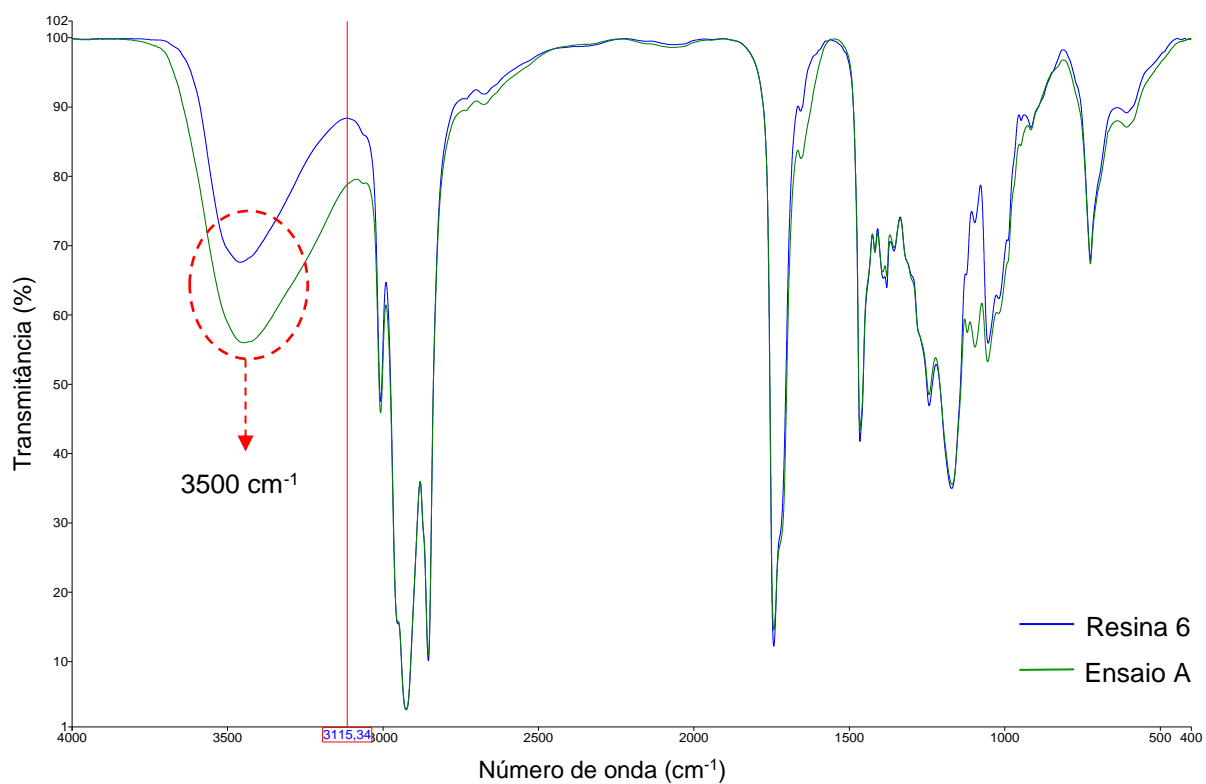


Figura 4.3. Comparação do espectro FTIR da resina 6 e do ensaio A.

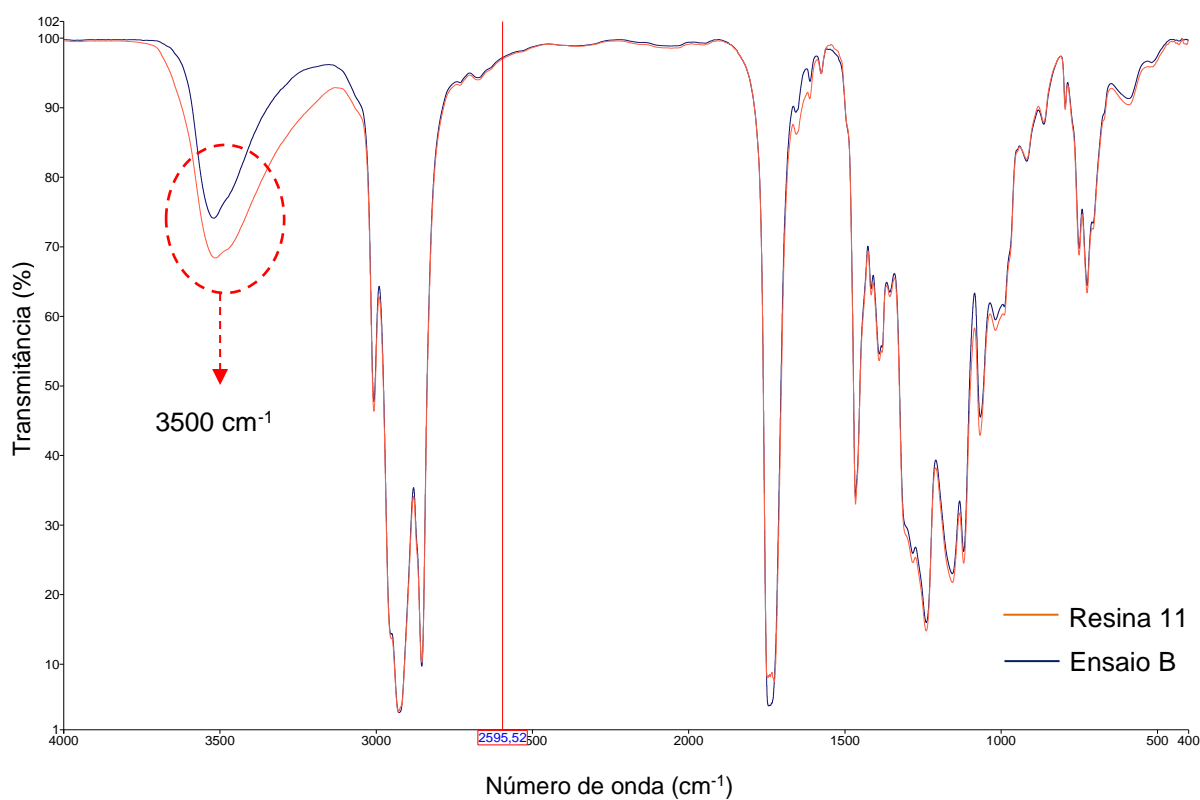


Figura 4.4. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio B.

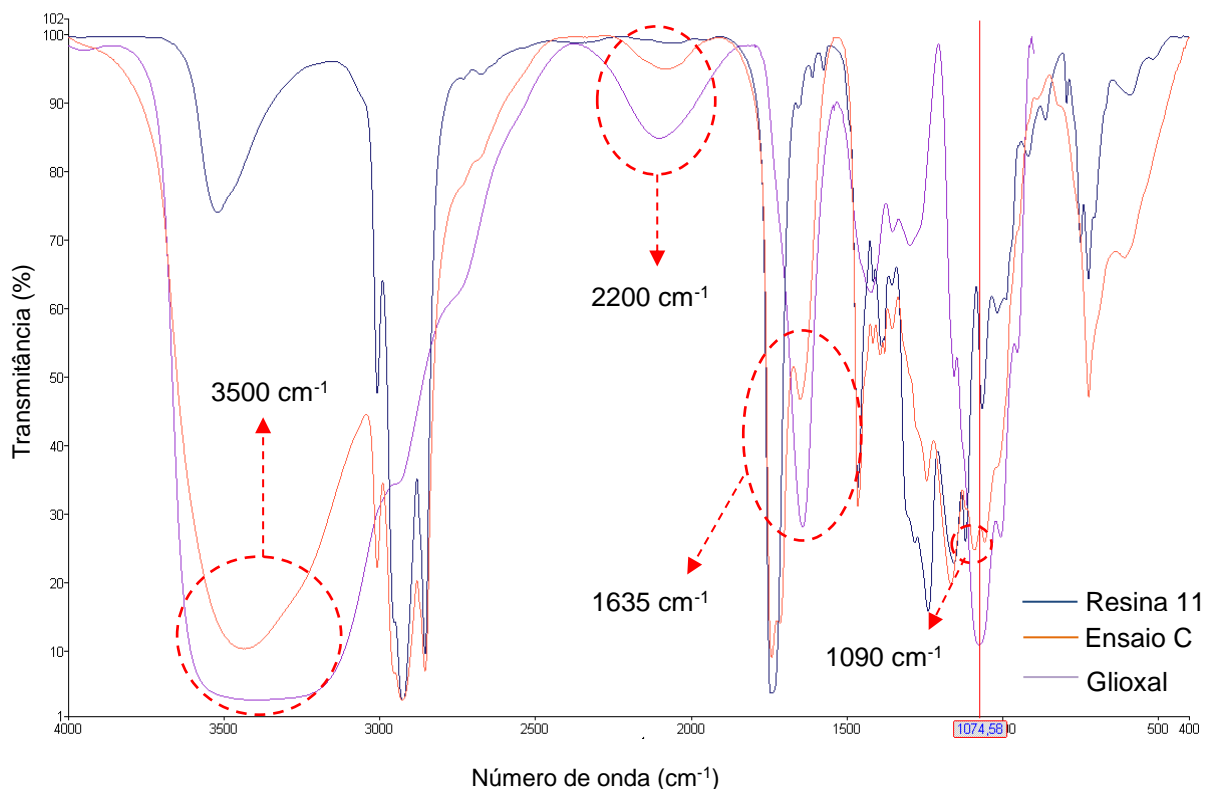


Figura 4.5. Comparação do espectro FTIR da resina 11, do ensaio C e do glicoxal.

- **Persulfato de Amônio ((NH₄)₂S₂O₈)**

Os ensaios D, E, F (**Figura 4.6**) e G (**Figura 4.7**) fizeram uso de persulfato de amônio enquanto catalisador da reação. O catalisador encontra-se no estado sólido pelo que teve de ser dissolvido *à priori*. Nos ensaios D, E e F, foi dissolvido na solução de glicoxal (que contém 60% de água). No ensaio G, foi dissolvido apenas em água.

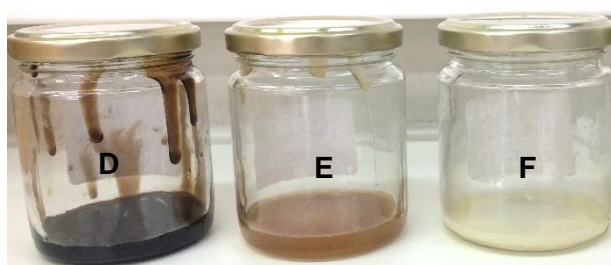


Figura 4.6. Resultado visual dos ensaios D, E e F.

Em termos visuais, os ensaios D, E e F apresentaram resultados positivos tendo em conta a ocorrência de gelificação em todos. No entanto, o ensaio D escureceu bastante durante a reação e tendo em conta que foi desenvolvido à temperatura mais alta (100 °C) em relação aos restantes, estudou-se o comportamento desta variável diminuindo a temperatura nos ensaios E e F.

Os ensaios E e F foram desenvolvidos, respetivamente, a 80 e 50 °C pelo que a única diferença é, aparentemente, a tonalidade de cada um: quanto maior a temperatura, mais escuro e viscoso é o

ensaio, ou seja, mais parece reagir. Apesar desta divergência a nível cromático, os ensaios encontram-se no estado sólido pelo que parecem mais próximos do objetivo.

No entanto, desconhece-se o motivo pelo qual os ensaios variam de cor e por essa razão, desenvolveu-se o ensaio G sem glioxal de forma a testar o efeito do mesmo. Em todo o caso, a variação de cor pode estar relacionada às impurezas ou constituintes químicos da mistura que se encontram em menores quantidades, que reagem ao variar a temperatura.



Figura 4.7. Resultado visual do ensaio G.

O ensaio G é uma reprodução do ensaio D, sem glioxal. O resultado final apresenta uma coloração semelhante à resina base, no entanto, a mistura não ficou tão viscosa quando comparada com o ensaio D. Aparentemente, o glioxal tem influência na cor e na viscosidade o que pode estar relacionado com a presença de agentes oxidantes – como o persulfato de amónio – a temperaturas acima de 50°C [13].

Nenhum espectro apresenta picos novos, no entanto, existem algumas particularidades que devem ser referidas. A

Figura 4.8, revela que, a aproximadamente 3500 cm⁻¹, existem diferenças entre o espectro da resina base e do ensaio, pois o pico correspondente ao ensaio é morfologicamente diferente e tem uma amplitude menor quando comparado com o pico correspondente ao da resina base. Este facto pode indicar que há menos grupos hidroxilo livres disponíveis no ensaio, o que aponta para uma possível reação entre estes grupos e o glioxal.

Por outro lado, as **Figura 4.9** e **Figura 4.10**, não revelam resultados tão conclusivos uma vez que os picos a 3500 cm⁻¹, onde reside a única diferença, são um tanto quanto semelhantes em ambos os gráficos. No entanto, os ensaios E e F foram submetidos a uma temperatura igual a 80 °C e 50 °C, respetivamente, ou seja, a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição da água. Em FTIR, a banda a 3500 cm⁻¹ é característica de presença de água também. Estes dois fatores podem explicar a deformação dos picos dos ensaios E e F.

Em relação ao último gráfico FTIR da **Figura 4.11**, os picos não apresentam diferenças significativas pelo que, possivelmente, a quantidade de hidroxilos livres manteve-se constante: à partida, não houve reação. Ora, este ensaio não fez uso de glioxal, pelo que estes resultados são coerentes com os resultados da análise visual: nenhuma alteração observada, o que mais uma vez dá a entender que o glioxal tem influência na reticulação do polímero.

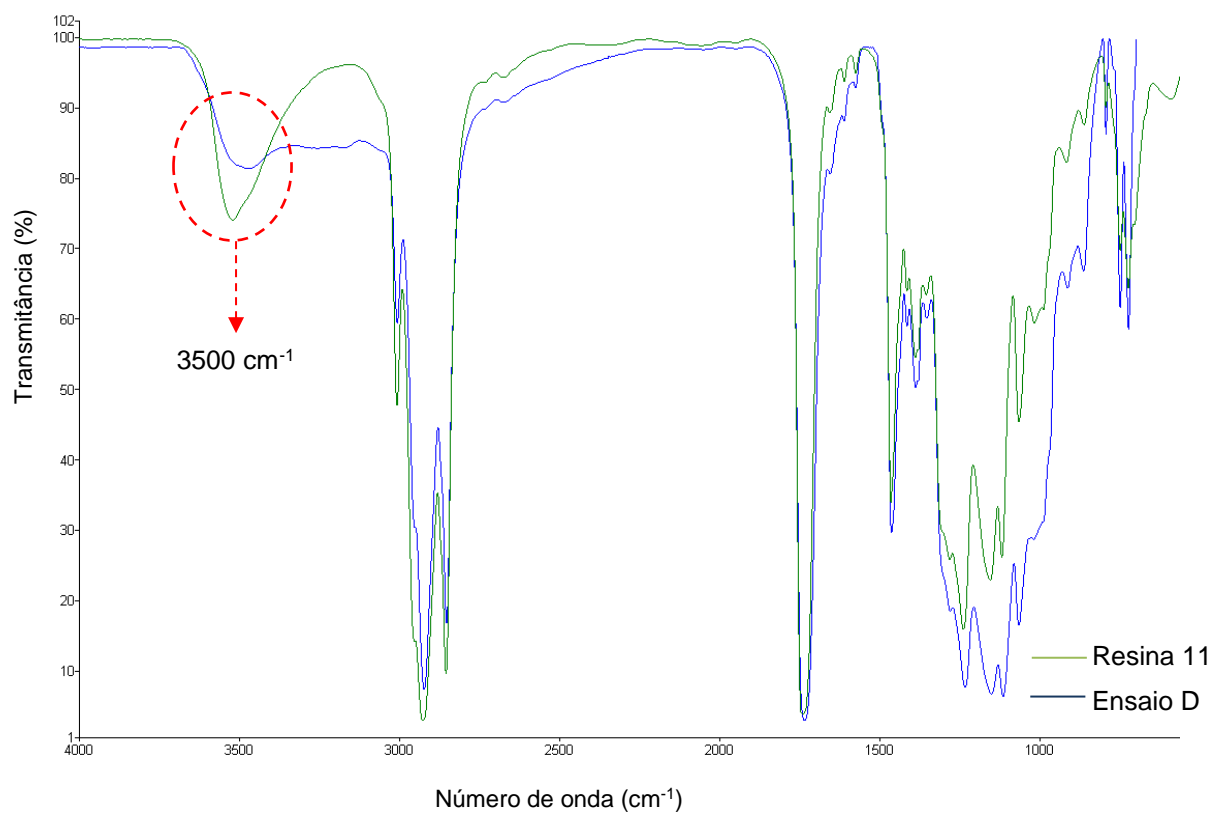


Figura 4.8. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio D.

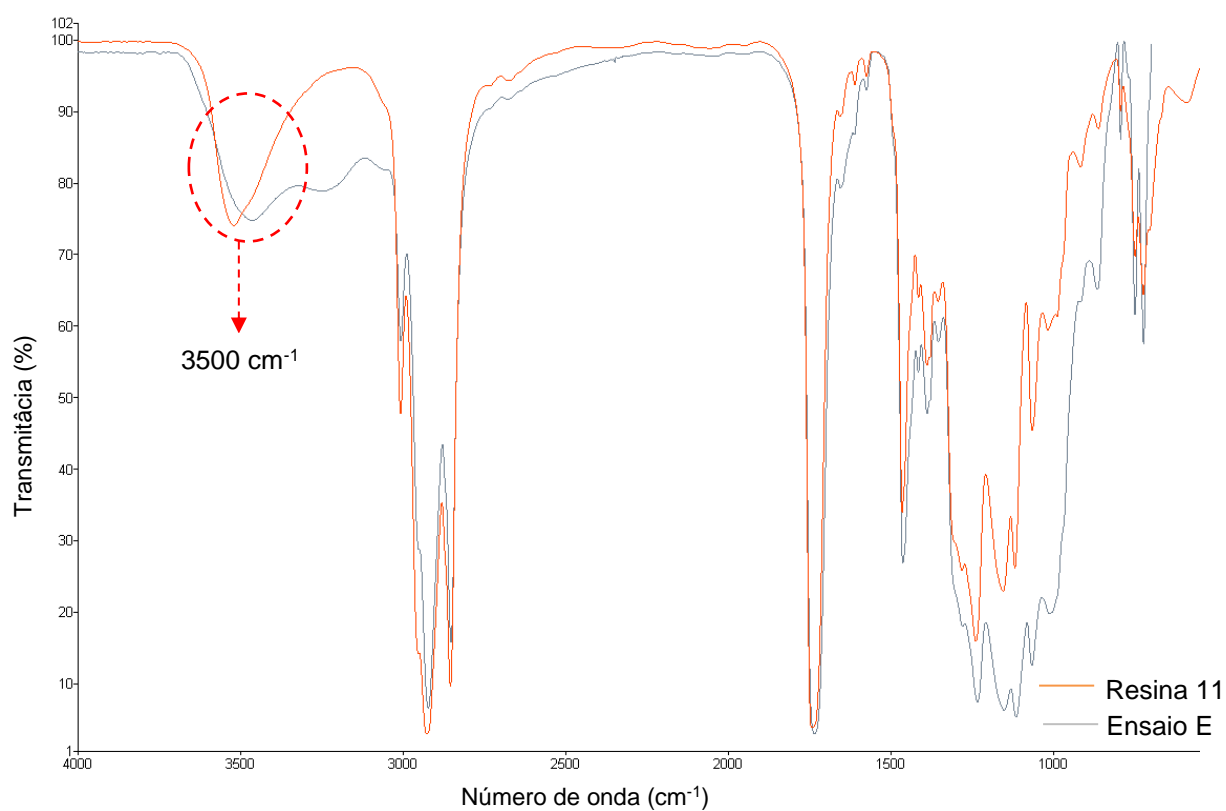


Figura 4.9. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio E.

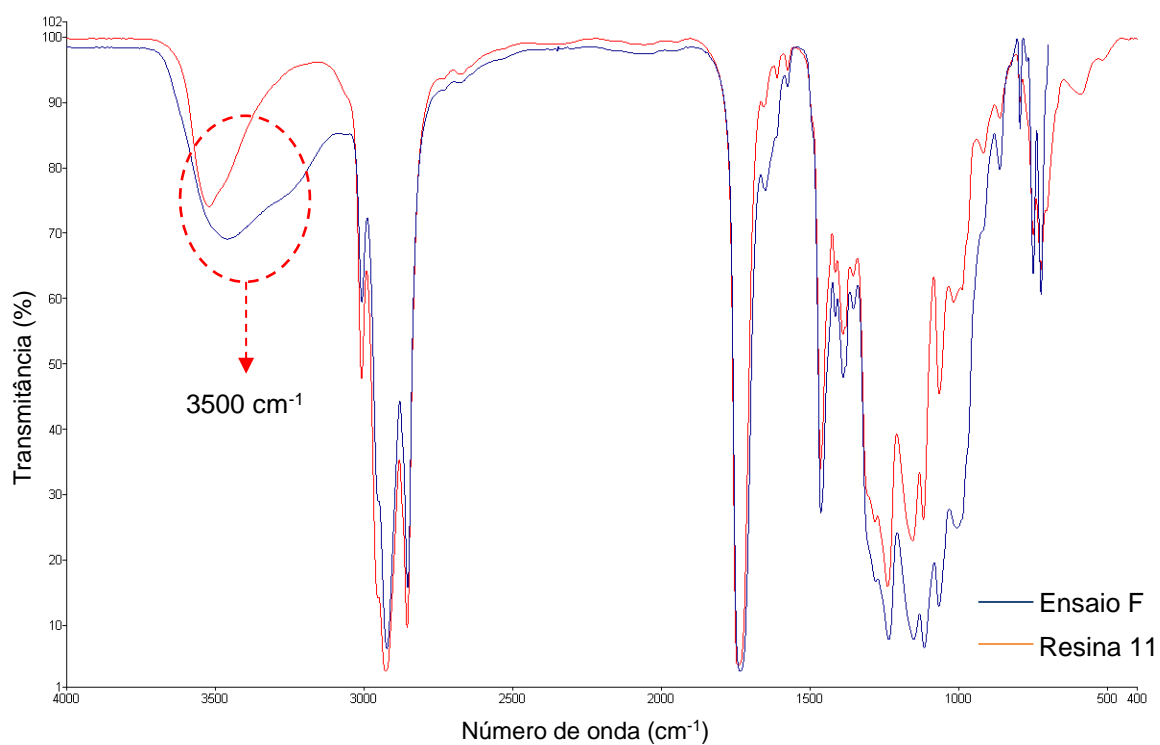


Figura 4.10. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio F.

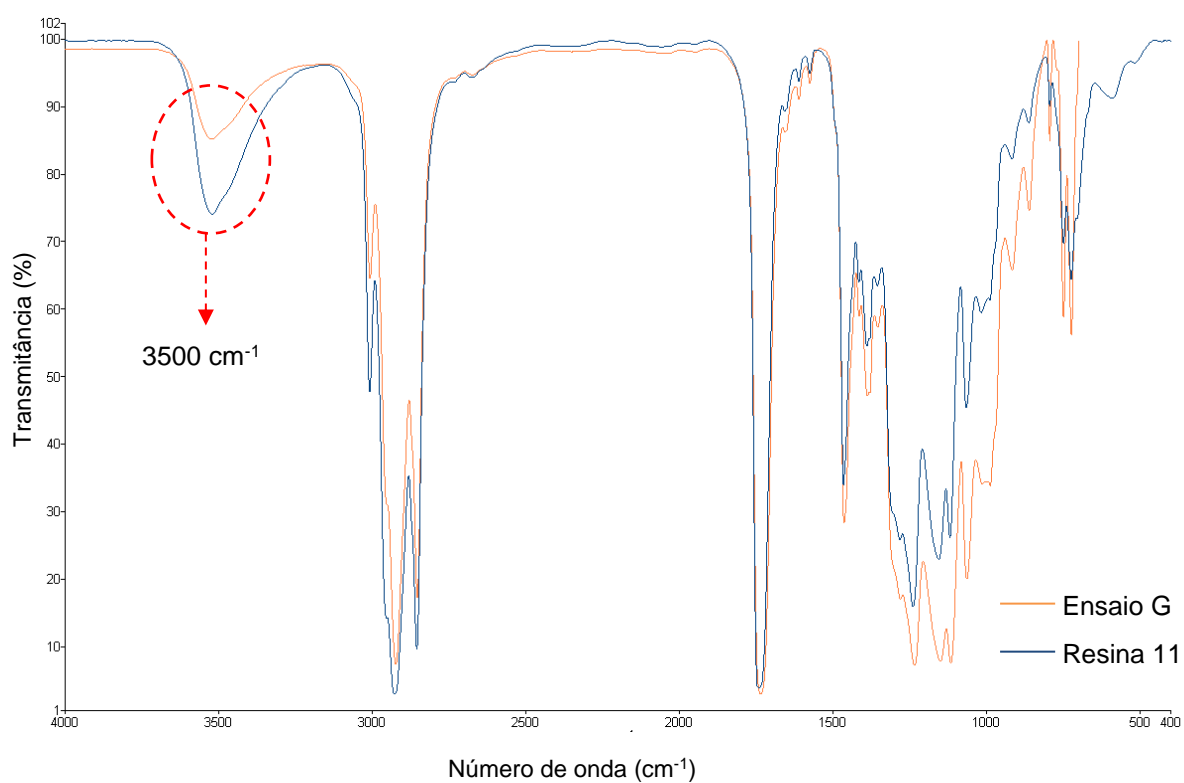


Figura 4.11. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio G.

- **Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3)**

Os ensaios H, I, J e K (**Figura 4.12**) fizeram uso de bicarbonato de sódio enquanto catalisador da reação. O catalisador encontra-se no estado sólido pelo que teve de ser dissolvido *à priori*. Nos ensaios

H e J, foi dissolvido na solução de glicolal (que contém 60% de água) e em água. Nos ensaios I e K, foi dissolvido apenas em água.



Figura 4.12. Resultado visual dos ensaios H, I, J e K.

Estas experiências com bicarbonato de sódio foram investigadas de forma mais direta: H e I, à temperatura ambiente, cuja única diferença é a presença e ausência de glicolal nos ensaios H e I, respectivamente; J e K, desenvolvido a 110 °C, cuja única diferença é também a presença e ausência de glicolal nos ensaios J e K, respectivamente.

No entanto, há uma particularidade nos ensaios H e I que os distingue dos demais – H e I, demoraram, respectivamente, apenas 1 e 5 minutos a ganhar resistência à agitação, pelo que a mesma teve de ser interrompida após esse tempo. Ainda assim, estes ensaios não foram bem-sucedidos pois não gelificaram e, aparentemente, evidenciam presença de água que pode ser justificada não só pela água adicionada em todos os ensaios, como também pela presença de água na solução de glicolal. Ainda sobre estes dois ensaios, é possível aferir que, em termos visuais, não se nota diferenças pelo que o glicolal não teve influência.

Tendo em conta que H e I não resultaram, reproduziu-se estes ensaios à temperatura mais alta admitida durante este processo. O ensaio J, com glicolal, gelificou e escureceu tanto quanto o ensaio D. Por outro lado, K, apesar de ter gelificado, é incolor. A gelificação indica que ocorreu reação a 110 °C e que a esta temperatura, aparentemente, não há presença de água na mistura. J e K, em termos visuais, diferem significativamente na cor pelo que, como já era expectável, o glicolal parece ter influência no processo de reticulação.

A **Figura 4.13** e a **Figura 4.14**, não mostram evidências de reação pois não há formação de novos picos nos espectros nem diferenças entre picos. No entanto, em ambas as figuras, a amplitude da banda a 3500 cm^{-1} do espectro do ensaio é maior quando comparada com o espectro da resina base: possivelmente, está relacionada com a presença de água, tendo em conta que os ensaios procederam apenas a 25 °C. A transmitância dessa banda no espectro do ensaio I é menor que a transmitância da mesma banda, no espectro do ensaio H, pois em I adicionou-se mais água para suprimir a ausência de glicolal ao dissolver o catalisador.

Ao contrário do que se sucedeu nas experiências anteriores, nestas, com bicarbonato de sódio a 110 °C, a presença/ausência do glicolal não provocou diferenças. A **Figura 4.15** e a **Figura 4.16**, são extremamente semelhantes, apresentando um pico a 3500 cm^{-1} no espectro dos respetivos ensaios com um valor de transmitância menor do que o mesmo pico no espectro da resina base. Ou seja, é possível

que a quantidade de grupos hidroxilo livres nos ensaios tenha reduzido, levando a crer que houve reação com e sem glicolal (ensaio J e K, respetivamente). Em termos de influência do glicolal na reação de reticulação polimérica, os resultados são inconclusivos.

Como já foi referido, o bicarbonato de sódio foi dissolvido antes de ter sido introduzido no processo de reticulação. Ora, bicarbonato de sódio em água, poderá hidrolisar os ésteres da resina alquídica, regenerando as matérias-primas [35]. Assim, tendo em conta que o ensaio K só tem catalisador, procedeu-se a uma comparação dos espectros deste ensaio, da sua resina base e dos ácidos gordos de *tall oil* para confirmar se de facto, o bicarbonato hidrolisou os ésteres – **Figura 4.17**. Por análise da figura, o espectro do ensaio apresenta um pico exatamente na mesma região que o pico do espectro da resina base. Este pico, ligeiramente à esquerda do pico dos ácidos gordos de *tall oil* correspondente a 1700 cm^{-1} (característico do grupo carboxílico), indica que o bicarbonato de sódio não hidrolisou os ésteres. Possivelmente, os ésteres não hidrolisaram pois para esse efeito, é preciso existir um excesso de água na mistura e como essa água é proveniente da solução que contém catalisador, seria preciso aumentar a quantidade de catalisador utilizado [35].

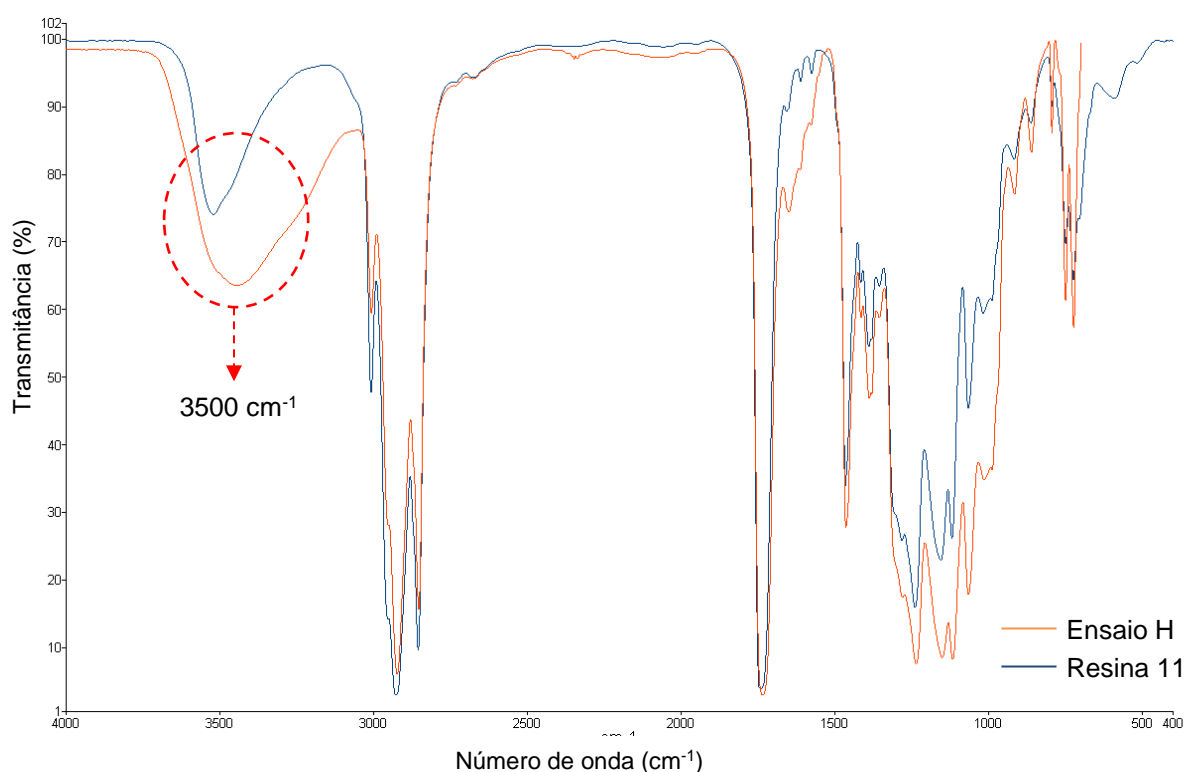


Figura 4.13. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio H.

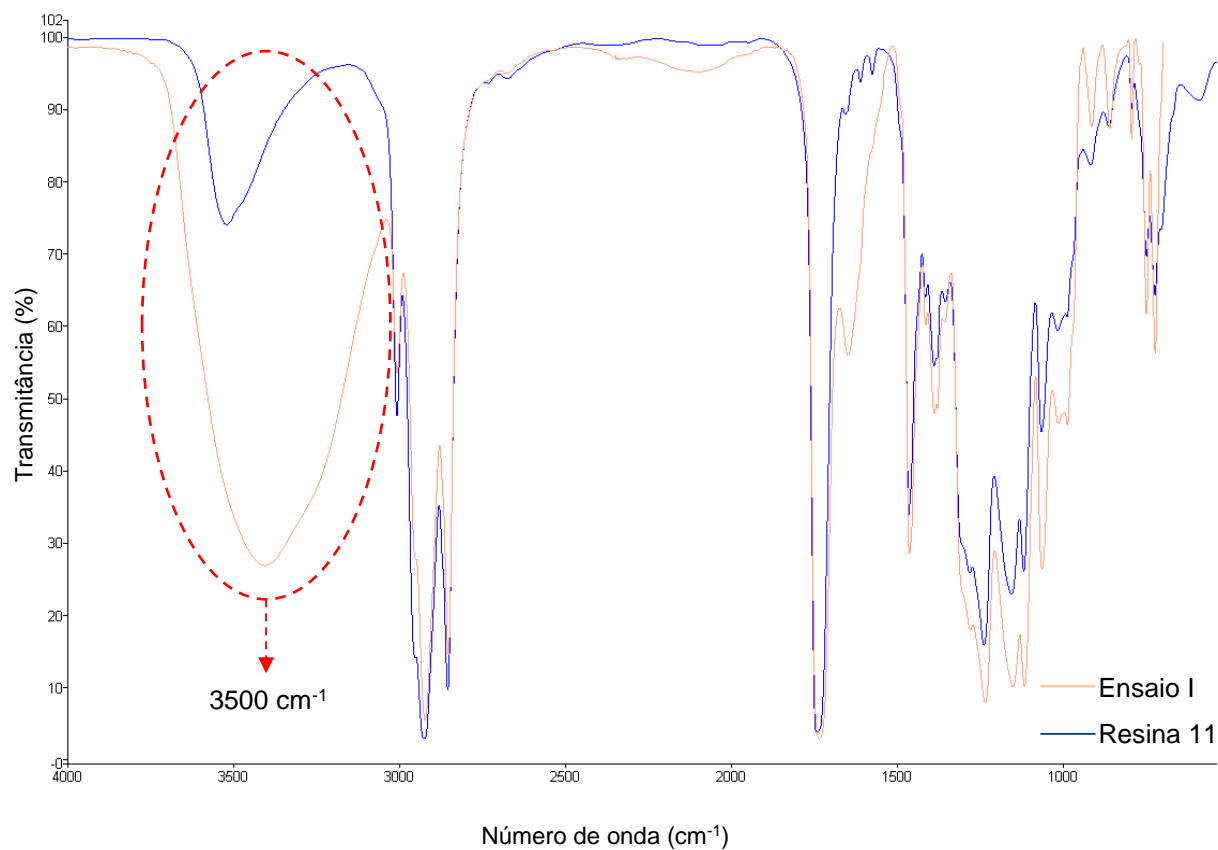


Figura 4.14. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio I.

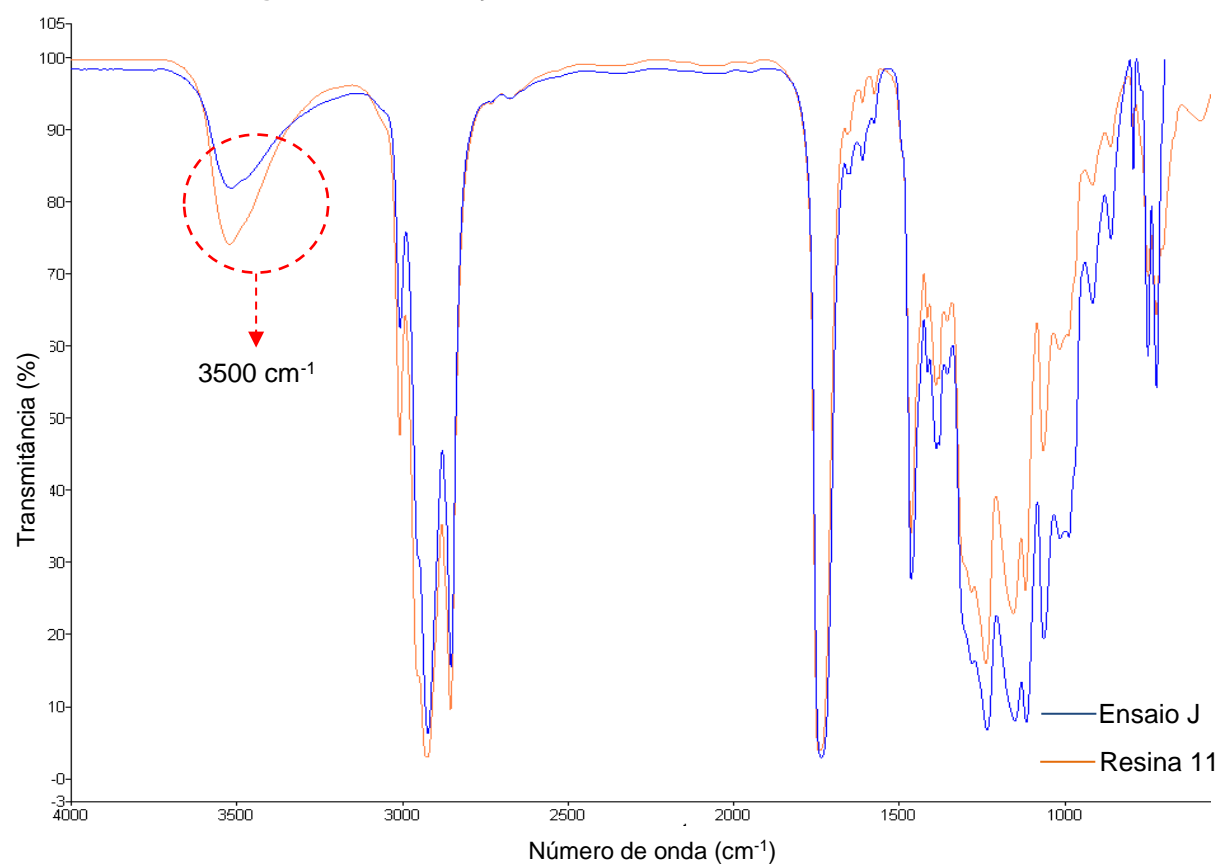


Figura 4.15. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio J.

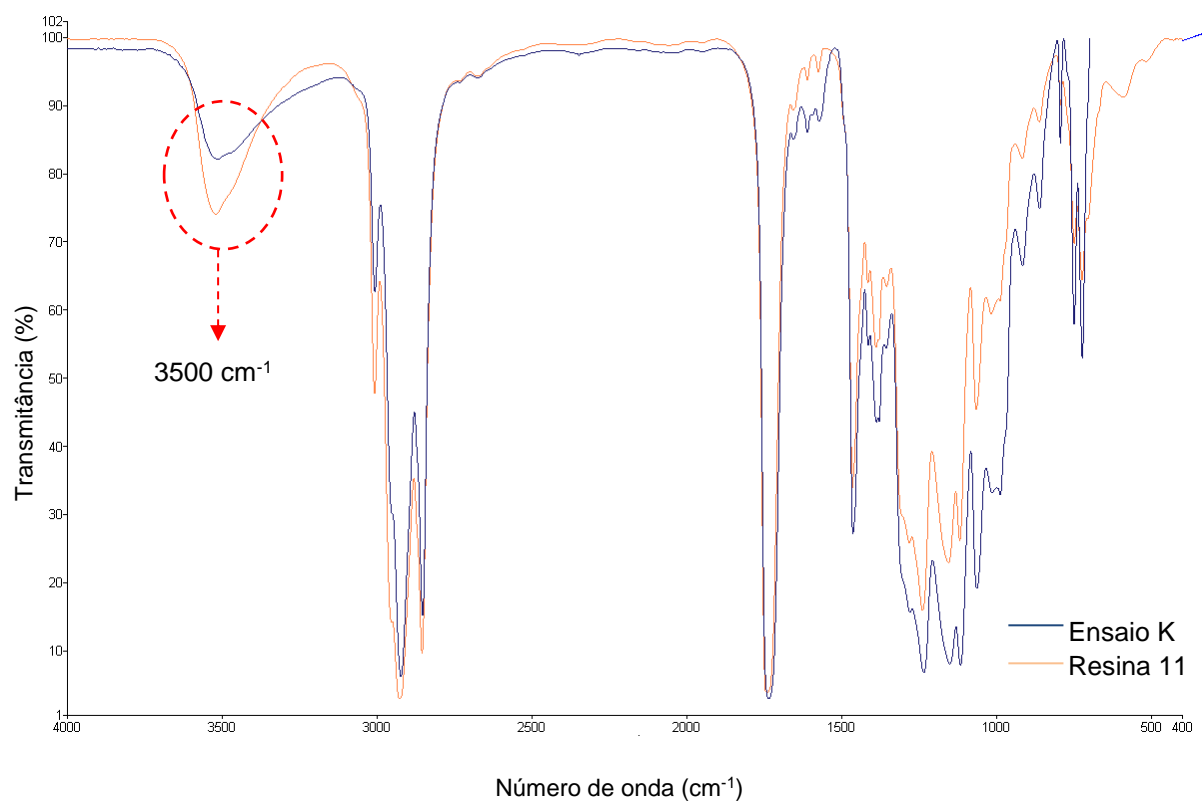


Figura 4.16. Comparação do espectro FTIR da resina 11 e do ensaio K.

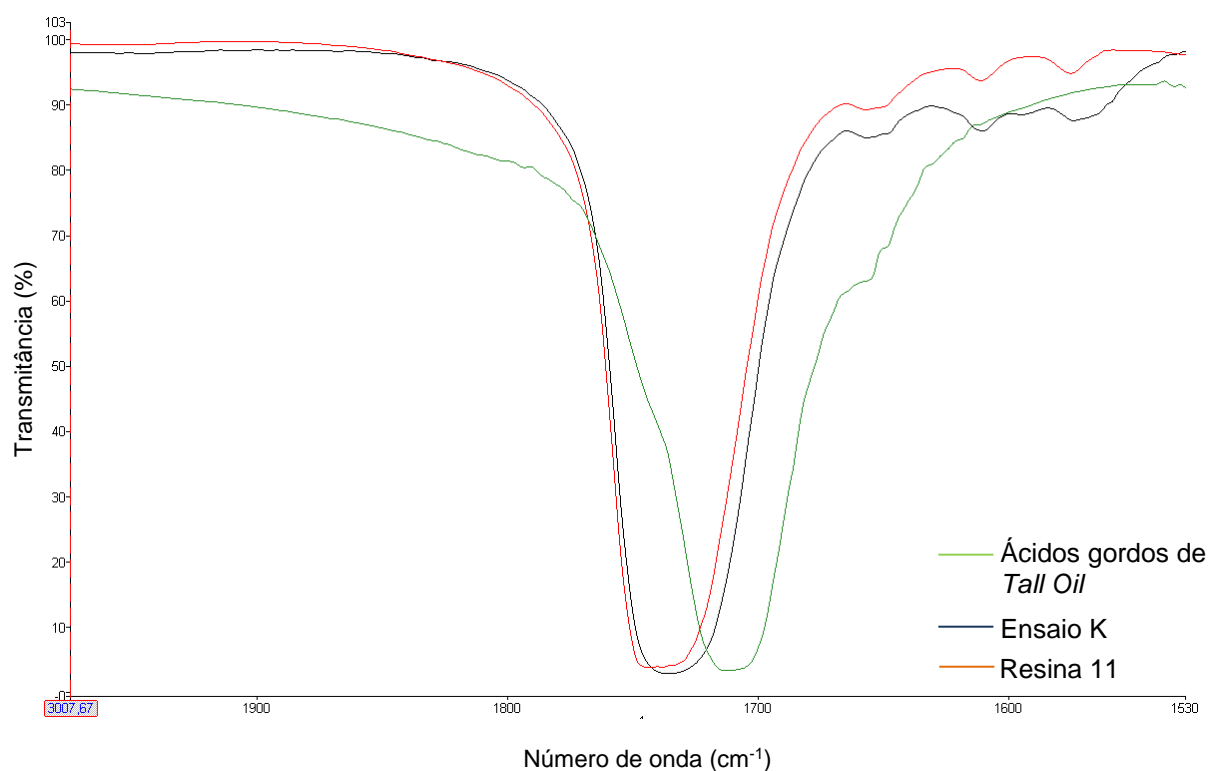


Figura 4.17. Comparação do espectro FTIR da resina 11, do ensaio K e dos ácidos gordos de *Tall Oil*.

4.3 Resultados da Aplicação em Substrato Natural

Foram realizados 21 testes a temperaturas e tempos diferentes, com e sem glioxal. Primeiro, testou-se temperaturas mais baixas: para a mesma temperatura, aumentou-se gradualmente o tempo de aplicação. A temperaturas mais altas, procedeu-se de forma análoga.

- **Resultados com Persulfato de Amónio ((NH₄)₂S₂O₈)**

As temperaturas de aplicação variaram entre 50 °C a 130 °C [32]. Não foram efetuados testes a 25 °C, pois durante os ensaios de reticulação com persulfato de amónio, a essa temperatura não houve reação. Os resultados de aplicação encontram-se na tabela abaixo.

Mais uma vez, a análise é meramente visual, pelo que por observação da **Tabela 4.4**, todos os testes feitos ao substrato, sofreram problemas de aderência entre a resina e o substrato. Com persulfato de amónio, quer com a resina 6 ou com a 11, aparentemente não houve nenhuma reação.

Todos os resultados foram classificados de acordo com o seu aspeto visual, mas por questões de confidencialidade apenas consta neste capítulo a avaliação final. O anexo confidencial – **Anexo B** – contém imagens e discrimina qual o substrato natural em causa.

Tabela 4.4. Condições e resultados de aplicação com persulfato de amónio.

| Teste | Condições de Aplicação | Reagentes | Resultado |
|-------|------------------------|--|-----------|
| A | 1h a 50 °C | Resina 6, glioxal 40%, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |
| B | 1h a 50 °C | Resina 11, glioxal 40%, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |
| C | 1h a 50 °C | Resina 11, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |
| D | Uma noite a 100 °C | Resina 6, glioxal 40%, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |
| E | Uma noite a 100 °C | Resina 11, glioxal 40%, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |
| F | 2h a 130 °C | Resina 11, glioxal 40%, persulfato de amónio, substrato e secantes | X |

- **Resultados com Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3)**

As temperaturas de aplicação variaram entre 50 °C a 150 °C [32]. Os testes com bicarbonato de sódio só incluíram a resina 11 pelo seu maior peso molecular. Os resultados de aplicação encontram-se na tabela abaixo.

Os testes G, H, I, J, K, L, M e N apresentaram problemas de aglomeração pelo que, aparentemente, não houve nenhuma reação significativa.

Por outro lado, os testes O, P e Q, revelaram resultados bastante satisfatórios, na medida em que foram bem-sucedidos em termos de aglomeração. Posto isto, estes resultados levam a crer que houve reação, possivelmente entre o glicol, a resina alquídica e os constituintes químicos do substrato natural. No entanto, os testes O e Q resultaram tão bem quanto o teste P, que dos três, foi o único ao qual se adicionou glicol. Ou seja, o glicol não parece imprescindível neste processo de colagem de substrato natural por meio de resina alquídica e bicarbonato de sódio. As condições e resultados de aplicação com bicarbonato de sódio encontram-se na **Tabela 4.5**.

Uma vez que o glicol pode não estar relacionado com o sucesso da adesão, optou-se por explorar apenas o efeito das resinas nas aplicações, sem adição de catalisador e agente reticulante.

As resinas testadas foram a inicial, 6, 10 e 11: as resinas 6 e 11, pela maior quantidade de grupos hidroxilo livres e pela maior viscosidade, respetivamente; as resinas inicial e 10, pela quantidade de grupos hidroxilo livres/ viscosidade mais baixa e pela quantidade de grupos hidroxilo livres/ viscosidade intermédia, respetivamente – **Figura 4.18**.

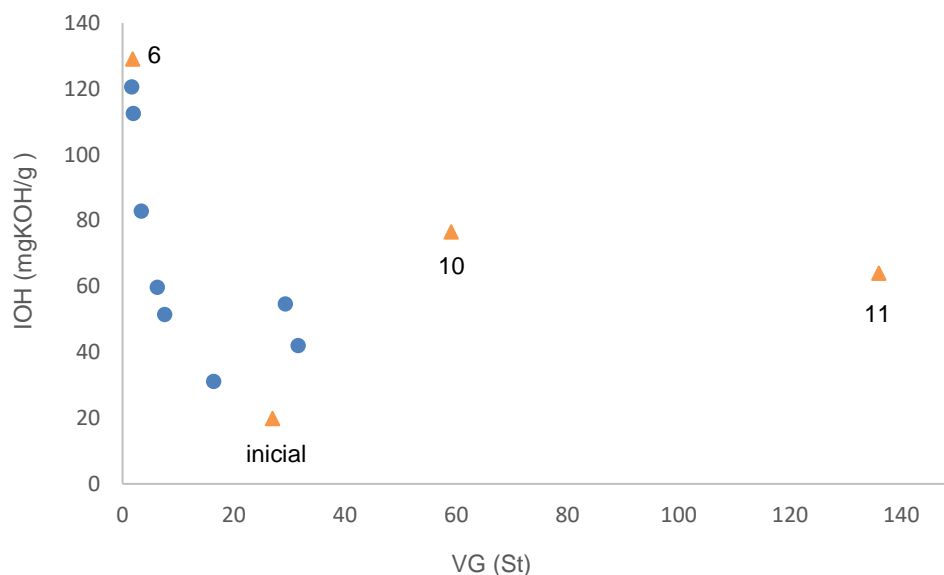


Figura 4.18. Todas as resinas produzidas em função do índice de hidroxilos e da viscosidade, com destaque para a inicial, 6, 10 e 11.

Tabela 4.5. Condições e resultados de aplicação com bicarbonato de sódio.

| Teste | Condições de Aplicação | Reagentes | Resultado |
|----------|------------------------|--|-----------|
| G | 1h a 25 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| H | Uma noite a 25 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio e substrato | X |
| I | Uma noite a 50 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| J | Uma noite a 100 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| K | 1h a 130 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| L | 2h a 130 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| M | 3h a 130 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| N | Uma noite a 130 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | X |
| O | Uma noite a 130 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | ✓ |
| P | 1h a 150 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | ✓ |
| Q | 2h a 150 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes | ✓ |

As condições de aplicação mais adequadas, segundo os testes anteriores, correspondem a uma temperatura igual a 130 °C aplicada durante uma noite.

Em relação à **Tabela 4.6**, às mesmas condições de aplicação, todos os testes resultaram, com exceção do S, cuja resina utilizada para unir o substrato foi a 6 – resina com maior índice de hidroxilos,

no entanto, viscosidade muito baixa, o que pode traduzir em peso molecular insuficiente para causar adesão.

O substrato natural apresenta vários constituintes químicos, entre eles, um polímero que tem grupos hidroxilo e carboxilo livres que poderão reagir com os grupos hidroxilo e carboxilo livres das resinas, ou pelo menos formar pontes de hidrogénio. Este facto encontra-se melhor fundamentado no anexo confidencial (**Anexo B**) e é uma possível explicação para os resultados obtidos.

Apenas o teste P, a uma temperatura superior a 130 °C, resultou na presença de glioxal. Estes resultados permitem criar uma especulação à volta da necessidade de glioxal: aparentemente, o glioxal faz diferença no processo de reticulação polimérica; por outro lado, durante a aplicação da resina no substrato, a 130 °C, não demonstra utilidade. Ainda assim, o insucesso destas experiências pode estar relacionado com as poucas quantidades utilizadas de agente de reticulação e catalisador.

Tabela 4.6. Condições e resultados de aplicação apenas com resina.

| Teste | Condições de Aplicação | Reagentes | Resultado |
|----------|------------------------|--------------------------------------|-----------|
| R | Uma noite a 130 °C | Resina inicial, substrato e secantes | ✓ |
| S | Uma noite a 130 °C | Resina 6, substrato e secantes | X |
| T | Uma noite a 130 °C | Resina 10, substrato e secantes | ✓ |
| U | Uma noite a 130 °C | Resina 11, substrato e secantes | ✓ |

Conclusão e Propostas de Trabalho Futuro

Esta investigação teve como objetivo principal o desenvolvimento de resinas alquídicas de alto teor em sólidos, com funcionalidades adesivas aplicáveis a substratos naturais. Numa primeira fase, produziram-se 12 resinas cuja diferença entre elas reside no índice de acidez, e, consequentemente, na viscosidade e no índice de hidroxilos. Posteriormente, este estudo incidiu sobre a adição de um agente de reticulação (gloxal a 40%) e diferentes catalisadores, resultando em 11 experiências ou ensaios – do A ao K – e aplicação da ferramenta FTIR a cada um. Por último, procedeu-se a 21 testes – do A ao U – em substrato natural, onde as variáveis foram a resina base utilizada, a ausência ou presença de gloxal a 40%, o tipo de catalisador e o tempo e temperatura de aplicação ao substrato.

No processo de reticulação polimérica com gloxal a 40%, a via por catálise ácida (ácido clorídrico) não resultou. No entanto, o catalisador assumiu um papel significativo uma vez que, quando utilizados o persulfato de amónio ou o bicarbonato de sódio enquanto catalisadores da reação, a temperaturas ideais (80 – 110 °C) e na presença de gloxal, a mistura gelificou. Esta análise visual permite concluir que de alguma forma o dialdeído reagiu, revelando melhores resultados quando este processo foi submetido a 100 °C, durante 1 hora, com persulfato de amónio. Em termos químicos, os espectros FTIR revelaram pouca precisão pois a única banda que sofreu alterações foi a banda a 3500 cm⁻¹ correspondente aos hidroxilos, embora a **Figura 4.5** apresente um novo pico a 1090 cm⁻¹ que poderá indicar reação. A ferramenta FTIR não é suficiente para compreender o efeito do gloxal nem permite concluir se houve reação entre o dialdeído e a resina, embora visualmente haja indicação de gelificação, ou seja, de aumento de peso molecular do polímero.

Por outro lado, na aplicação ao substrato natural, o gloxal e os catalisadores não assumiram importância pois apenas as resinas inicial, 10 e 11 foram suficientes para aderir as superfícies do substrato, quando submetidos a 130 °C durante uma noite.

Os objetivos inicialmente propostos foram atingidos uma vez que os testes O, P, Q, R, T e U resultaram, ou seja, as superfícies dos substratos naturais aderiram. Isto permite concluir que nas condições de cada teste que resultou, como reforça a **Tabela 5.1**, as resinas alquídicas são aplicáveis enquanto adesivos a substratos naturais, revelando potencial para substituir a concorrência neste mercado.

Em todo caso, existem sempre melhorias a fazer pelo que é importante propor sugestões para o futuro. Nesse sentido, sabendo que a espectroscopia de FTIR não foi conclusiva pelas razões já referidas, seria indicado prosseguir o estudo com espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de forma a identificar com mais precisão as ligações que se formaram para concluir sobre possíveis reações entre o agente de reticulação e a resina.

Uma vez que alguns resultados não foram bem-sucedidos, seria de explorar a variação das quantidades de catalisador e agente de reticulação de forma a concluir sobre a sua influência no processo de reticulação e aplicação ao substrato.

Outra via a explorar, diz respeito ao tipo de catalisador utilizado, pois na literatura pode haver outro mais eficiente do que os testados nesta investigação. Analogamente, também seria interessante analisar outros agentes de reticulação.

Os resultados obtidos nesta dissertação baseiam-se em métodos mais qualitativos uma vez que a análise final da adesão da resina ao substrato foi meramente visual. Posto isto, é preciso completar o estudo com testes adicionais cujos métodos sejam essencialmente quantitativos.

Tabela 5.1. Condições de aplicação e reagentes utilizados nos testes cujos resultados foram positivos.

| Teste | Condições de Aplicação | Reagentes |
|--------------|-------------------------------|--|
| O | Uma noite a 130 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes |
| P | 1h a 150 °C | Resina 11, glioxal 40%, bicarbonato de sódio, substrato e secantes |
| Q | 2h a 150 °C | Resina 11, bicarbonato de sódio, substrato e secantes |
| R | Uma noite a 130 °C | Resina inicial, substrato e secantes |
| T | Uma noite a 130 °C | Resina 10, substrato e secantes |
| U | Uma noite a 130 °C | Resina 11, substrato e secantes |

Referências Bibliográficas

- [1] Resiquímica. (2015). *Relatório de Responsabilidade Social Resiquímica*. Lisboa. Acedido em 20 de Março de 2019, em: <https://www.grace.pt/>.
- [2] OMNOVA Solutions - Home. (2019). Acedido a 4 de Abril de 2019, em: <http://www.resiquimica.pt>.
- [3] Beroe. *Adhesives Market Description*. Acedido a 18 de Maio de 2019, em: <http://www.beroeinc.com>.
- [4] Zion Market Research. (2018). *Wood Adhesives and Binders Market*. Acedido a 25 de Março de 2019, em: <http://www.zionmarketresearch.com>.
- [5] Eckelman, C. (1999). *Brief Survey of Wood Adhesives*. FNR Report 154. Purdue University Cooperative Extension Service, West Lafayette, IN, USA.
- [6] Frihart, Charles R. (2013). *Wood Adhesion and Adhesives*. Em: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [7] Dunky, M. (2003) Adhesives in the wood industry. Em: *Handbook of Adhesive Technology*. A. Pizzi, K. L. Mittal (eds.) New York: Marcel Dekker.
- [8] Júlio, S. (2016). *Avaliação de Variáveis que Influenciam o Processo de Aglomeração de Rolhas Técnicas de Cortiça*. Dissertação de Mestrado, FCT – Universidade Nova de Lisboa.
- [9] Heinrich, L. (2019). Future opportunities for bio-based adhesives - advantages beyond renewability. Em: *Green Chemistry*. 21(8); pp.1866-1878.
- [10] *Natural Rubber Properties*. (2016). Acedido a 5 de Julho de 2019, em: <https://www.tesa.com>.
- [11] FineCal. (2016). *What are Acrylic Adhesives?*. Acedido a 5 de Julho de 2019, em: <https://www.finecal.co.uk>.
- [12] BASF. *Glyoxal in application*. Acedido a 5 de Julho de 2019, em: <http://www.intermediates.basf.com>.
- [13] Kielhorn, J., Pohlenz-Michel, C., Schmidt, S. e Mangelsdorf, I. (2004). Glyoxal. Em: *World Health Organization* (Concise International Chemical Assessment Document 57). Fraunhofer Institute for Toxicology and Experimental Medicine, Hanover.
- [14] Clayden J., Greeves N. e Warren S. (2001). *Organic Chemistry*. 1ª ed. Oxford; Oxford University Press.
- [15] De Azevedo, H., Rosa, M., De Sá, M., Souza Filho, M. e Waldron, K. (2014). *Advances in Biorefineries*. Keith W. Waldron (Elsevier): Oxford, UK.
- [16] Pal, K., Paulson, A. and Rousseau, D. (2013). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. Ebnesajjad, S., Ed.; William Andrew (Elsevier): Oxford, UK.
- [17] Acetaldehyde. (1992). Acedido a 10 de Julho de 2019, em: <https://www.epa.gov>.
- [18] Curing Agents for Epoxy Resin. (1990). Acedido a 10 de Julho de 2019, em: <https://www.threebond.co.jp>
- [19] Isocyanates (2018) Acedido a 5 de Julho de 2019, em: <https://www.kemi.se>.
- [20] Kopeliovich, D. (2014). *Fundamentals of adhesive bonding: Structure of adhesive joint*. SubSTech - Substances & Technologies. Acedido a 8 de Abril de 2019, em: [http:// www.substech.com](http://www.substech.com).

- [21] Howarth, M. (2018). *Solvent Vs Water Based Adhesives: Which is The Best Choice & Why?* Em Formulated - Polymer Products Ltd. Acedido a 8 de Abril de 2019, em: <http://www.blog.polymers.co.uk>.
- [22] Lima, C. *Polímeros e Materiais Poliméricos*. Acedido a 11 de Abril de 2019, em: <http://educa.fc.up.pt/>.
- [23] F. Lucas, E., G. Soares, B. e Monteiro, E. (2001). *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 1ª edição, Rio de Janeiro.
- [24] Kantoviski, A. (2011). *Materiais Poliméricos*. Acedido a 11 de Abril de 2019, em: <https://www.uc.pt>.
- [25] Carvalho, S. (2000). *Química Geral Aplicada à Indústria de Resinas*. Parte 2. Resiquímica, Resinas Químicas, S.A. Sintra (Documento interno da Resiquímica).
- [26] Steinman, H. (2012). Thermo - Scientific. Acedido a 19 de Abril de 2019, em: <http://www.phadia.com>.
- [27] Jones, F.N. (2012). Alkyd Resins. Em: *Ullmann's - Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany.
- [28] Oldring, P. e Hayward, G. (1987). *Resins for Surface Coatings*. Vol. 3, Sita Technology, Londres.
- [29] Boaventura, M. (2005). *High Solids Alkyd Resins*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia do Porto.
- [30] P. Meneghetti, S., Meneghetti, M. e C. Brito, Y. (2013). A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Em: *Revista Virtual de Química*. 5(1); Maceió. pp. 63-73.
- [31] Fazenda, R. (1995). Tintas e Vernizes. Em: *Ciência e Tecnologia*. 1(2); ABRAFATI, São Paulo.
- [32] Kropa E.L., Greenwich O. e Thomas W. M. (1953). *Method of Preparing Condensation Products of Pentaerythritol and Glyoxal*. US 2643236; American Cyanamid Company, Nova Iorque.
- [33] Yan, Y., Dong, Y., Chen, H., Zhang, S. e Li, J. (2014). Effect of Catalysts and Sodium Hydroxide on Glyoxal-treated Wood. *BioResources*, 9(3); pp.4540-4551.
- [34] Mehta, R. (1972). Reactions of Glyoxal with Carbamoyl ethylated and Carboxyethylated Cotton for Improved Wrinkle Resistance. 42(9). Texas: Textile research jornal. pp. 505-510.
- [35] Clark, J. (2019). The Hydrolysis of Esters. Acedido a 5 de Julho de 2019, em: <https://chem.libretexts.org>.
- [36] Gomes, A. (2015). *Caracterização do Fenómeno de Absorção de Líquidos em Rolhas Técnicas de Cortiça*. Dissertação de Mestrado, FCT - Universidade Nova de Lisboa.
- [37] Cordeiro, N. (1998). *Fraccionamento da Cortiça e Caracterização dos seus Componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- [38] Paiva, D., Gonçalves, C., Vale, I., Bastos, M. e Magalhães, F. (2016). Oxidized Xanthan Gum and Chitosan as Natural Adhesives for Cork. *Polymers*. 8(7), 259.

Anexo A

A1 – Síntese e Caracterização das Formulações

Os resultados em falta no corpo do trabalho referentes à síntese e caracterização das formulações, constam na **Tabela A1.1**.

Tabela A1.1. Resultados da viscosidade Brookfield e índice de cor das formulações.

| Formulações | Viscosidade Brookfield (mPa.s) | Índice de Cor Gardner | Formulações | Viscosidade Brookfield (mPa.s) | Índice de Cor Gardner |
|----------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| Resina inicial | 3336 | 8,4 | Resina 6 | 184 | 7,2 |
| Resina 1 | 1784 | 8,5 | Resina 7 | 200 | 6,4 |
| Resina 2 | 784 | 7,3 | Resina 8 | 3336 | 7,3 |
| Resina 3 | 744 | 7,0 | Resina 9 | 2364 | 7,1 |
| Resina 4 | 352 | 6,7 | Resina 10 | 6528 | 6,3 |
| Resina 5 | 176 | 6,4 | Resina 11 | 3968 | 6,3 |

A2 – Cálculos e Resultado da Quantidade de Glioxal

Os cálculos para obter a quantidade de glioxal a usar nos ensaios de reticulação, têm por base uma primeira conversão do índice de hidroxilos real em percentagem mássica – equação **A2.1**.

$$IOH \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{IOH \text{ real}}{\left(\frac{RS}{100} \right) * 56100} * 100 * 17,01 \quad (\text{A2.1})$$

Onde,

IOH Real, corresponde ao índice de hidroxilos real, em mgKOH/g;

RS, corresponde ao resíduo sólido, em %;

56100 = massa molar de KOH, em mg/mol;

17,01 = massa molar de OH, em g/mol.

O índice de hidroxilos expresso em mol de OH por grama, tem em conta a seguinte equação:

$$IOH \left(mol \frac{OH}{g} \right) = \frac{(IOH(\% \frac{m}{m})) / 100}{17,01} \quad (\text{A2.2})$$

Por fim, a quantidade de glioxal é calculada com base na equação **A2.3**.

$$Glioxal \left(\frac{g}{10g_{resina}} \right) = \frac{Glioxal \left(\frac{eq}{g_{resina}} \right) * 58 * 10}{2 * 0,4} \quad (A2.3)$$

A tabela que se segue abaixo, apresenta o resultado da massa de glioxal a usar por 10g de resina – Tabela A2.1.

Tabela A2.1. Resultados da massa de glioxal a usar por 10g de resina e dos respetivos cálculos intermédios.

| Formulações | IOH real (mgKOH/g) | IOH (% m/m) | IOH (mol OH/g) | Glioxal (eq/g resina) | Glioxal (g/10g resina) |
|------------------|-----------------------|----------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Resina 1 | 31,08 | 0,95 | $5,61 \times 10^{-4}$ | $5,61 \times 10^{-4}$ | 0,41 |
| Resina 2 | 59,76 | 1,82 | $10,71 \times 10^{-4}$ | $10,71 \times 10^{-4}$ | 0,78 |
| Resina 3 | 51,50 | 1,56 | $9,20 \times 10^{-4}$ | $9,20 \times 10^{-4}$ | 0,67 |
| Resina 4 | 82,83 | 2,52 | $14,82 \times 10^{-4}$ | $14,82 \times 10^{-4}$ | 1,07 |
| Resina 5 | 120,65 | 3,69 | $21,69 \times 10^{-4}$ | $21,69 \times 10^{-4}$ | 1,57 |
| Resina 6 | 129,03 | 3,94 | $23,15 \times 10^{-4}$ | $23,15 \times 10^{-4}$ | 1,68 |
| Resina 7 | 112,52 | 3,44 | $20,21 \times 10^{-4}$ | $20,21 \times 10^{-4}$ | 1,47 |
| Resina 8 | 54,62 | 1,66 | $9,77 \times 10^{-4}$ | $9,77 \times 10^{-4}$ | 0,71 |
| Resina 9 | 41,99 | 1,28 | $7,53 \times 10^{-4}$ | $7,53 \times 10^{-4}$ | 0,55 |
| Resina 10 | 76,45 | 2,32 | $13,64 \times 10^{-4}$ | $13,64 \times 10^{-4}$ | 0,99 |
| Resina 11 | 63,96 | 1,94 | $11,41 \times 10^{-4}$ | $11,41 \times 10^{-4}$ | 0,83 |